

# 溶 融 塩

1964. 5      Vol. 7, No. 2

溶 融 塩 委 員 會

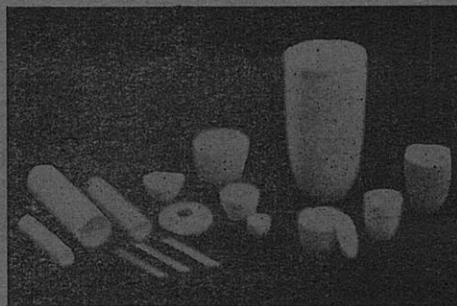


の S S A 磁 器



S S A 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 $\text{kg/cm}^2$	7000	7000	—
熱膨脹係数 (20-1000°C)	$7.8 \times 10^{-6}$	—	$8.1 \times 10^{-6}$
硬 度	—	モース9	—
用 途	金属溶解冶金研究用坩埚 アルカリ熔融用坩埚 硝子研究用坩埚 パイロメーター用保護管・絶縁管・燃焼管・ポート・其の他	乳鉢・ポットミル及ボール・人絹用糸道 サンドブラスト用ノズル・其の他	冶金研究用坩埚・ポート アルカリ熔融用坩埚
摘 要	1600°C 以上の高温に耐え高温における電気絶縁性が高く、耐酸・耐アルカリ性が大きい。	特に耐磨耗に優れている。	耐酸・耐アルカリ性がH素地より優秀である

## SSA-H 素地の耐酸・耐アルカリ試験

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

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

日本化学陶業株式会社

大阪市東区北浜3丁目3 Tel 大阪 (23) 1414

## 目 次

○ Chemical Abstract 1963年 Vol.59,	
No. 6~13までの抄録 .....	279
○ 研究報告 .....	357
○ 文献紹介 .....	417
○ 溶融塩委員会記 .....	437

# 石英ガラス

石英(透明・不透明)ガラス=特性及用途

特性;

- 1 溶融点 1750°C
- 2 耐酸性最も優秀、温度に関係なく耐える
- 3 紫外線透過大、赤外線透過良好

用途;

熱天秤用スプリング、光学用角槽、プリズム、レンズ、窓用板  
熱電対保護管、水銀灯、赤外線ランプ、投込ヒーター  
透明石英タンクステン電球、電気絶縁体、合成塩酸装置  
石英ウール、理化学実験器具各種

テレックス(超硬質ガラス)普通ガラス及石英ガラス加工一式  
チタン磁器特性及用途

特性;

- 1 衝撃強度 8.89 cm<sup>kg/cm<sup>2</sup></sup>
- 2 膨張係数  $6.60 \times 10^{-5}$  (室温800°C)
- 3 耐酸性、耐アルカリ性大

用途;

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

天然マイカ (印度産)

株式  
会社

## 大興製作所

京都市下京区塩小路石井町壱番地

電話 下(37) 1119番

## 第26回 溶融塩委員会プログラム

〔期日〕 昭和39年5月22日(金), 23日(土)

〔会場〕 第一日(5月22日) 大本山 大徳寺 黄梅院  
（京都市北区紫野大徳寺町 Tel (45) 4539）

午前 実行・抄録合同委員会

午後 研究発表, 懇親会

第二日(5月23日) 日本材料学会 2階会議室  
（京都市左京区吉田泉殿町1 Tel (77) 1912）

午前 研究発表, 特別講演

午後 工場見学

〔申込〆切日〕 昭和39年5月15日(金)

〔参加費〕 業界 1,500円 学界 800円

**5月22日(金)** 大本山 大徳寺 黄梅院

### 実行・抄録合同委員会

午前 10:30~12:00 於:黄梅院

### 開会の辞

### 研究発表討論会

12:30~13:00 アルカリ溶融塩の表面張力の測定

京大工 渡辺信淳, 大原洋治, 新井美代治

13:10~13:40 次亜リン酸アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_2$ ) の熱分解に関する研究

阪大工 品川睦明, 柳忠, 後藤広志

13:50~14:20  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系融体の電気伝導度について

阪大工 足立彰, 萩野和己, 原茂太

### 特別講演

14:30~15:30 (仮題) 文化財と防火

京都市北消防署長 松浦良輔

### 臨時総会

### 文化講演及見学

} 15:40~17:00

大本山 大徳寺について

新日本金属化学(株) 柳田彦次

### 懇親会

17:30~19:00 於:黄梅院

(一休鉄鉢料理)

**5月23日(土)**

### 研究発表討論会

10:00~10:30 題未定(溶融塩ポーラロに関するもの)

京大工研 西朋太, 一瀬光之尉

10:40~11:10 イルメナイト・スラグに関する研究  
阪大工 田村英雄, 栗田隆夫, 石野俊夫

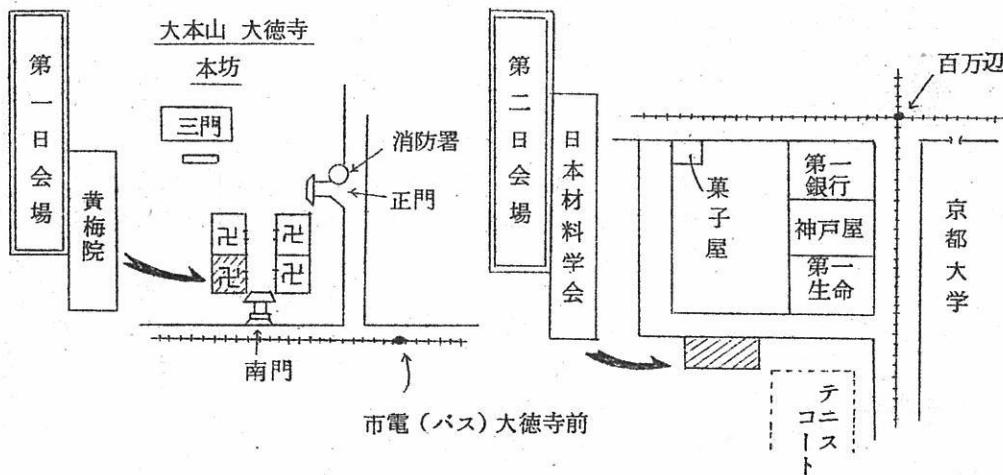
特別講演

12:20~12:20 題未定  
東工大 黒田 正

工場見学

13:00 バスで出発  
13:30~15:30 堀場製作所  
専務 岸本長彦氏講演及見学  
16:00 京都駅解散

会場案内図



[送金方法] 三和銀行網島支店 普通預金 No.1172

溶融塩委員会 塩川二朗

大阪市都島区東野田町九丁目

大阪大学工学部応用化学教室内電気化学協会 溶融塩委員会

# Chemical Abstract 1963年 Vol.59

## NO.6~13までの抄録

### 抄 錄 目 次

1. 理論, 物性, 測定法 .....	281
2. アルミニウム .....	302
3. アルカリ, アルカリ土類 .....	306
4. Be, Ti, Zr, Hf .....	315
5. B, Si, Nb, Ta, V, In .....	329
6. RE, Th, U .....	332
7. ハロゲン .....	345
8. 耐火物, 硝子, Slag .....	346
9. その他 .....	350

A : 研究抄録

B : 特許抄録

#### [注]

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

(\*) 印は長すぎるか難訳のため抄訳したものである。

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



高純度・

## 酸化マグネシウム (Calcined Magnesia)

1. 医薬用
2. 工業用

用  
ム  
業  
縁  
の  
そ  
用  
用  
他

協和化学工業株式会社

東京都中央区日本橋兜町2ノ55(第三共同ビル)電話(866)8037~8  
大阪市北区池之上町38藤ビル電話(361)9736(341)8451  
工場 高松・星島・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

## 1. 理論，物性，測定法

### A

溶融  $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$  中での  $(\text{Na}^{22})^+$ ,  $(\text{K}^{42})^+$  イオンの同時拡散

(C.A. 5793g)

Frederic Lantelme and Mariuschemla ; Bull. soc. chem. France 1963, 969-72

$\text{SiO}_2$ 毛細管を通して  $(\text{Na}^{22})^+$ ,  $(\text{K}^{42})^+$  を  $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$  融解塩中に拡散させ, 温度範囲  $315 - 396^\circ\text{C}$ において  $\text{K}^+$  と  $\text{Na}^+$  の拡散係数を測定した。

$\text{Li}_2\text{Cl}_2 - \text{Na}_2\text{Cl}_2 - \text{BaCl}_2$  三元素 (C.A. 5842h)

M.A.Zakharchenko and S.M. Aslanov ; Zh.Neorgan.Khim. 8 (6) 1532-4 (1963)

$\text{Li}_2\text{Cl}_2 - \text{Na}_2\text{Cl}_2 - \text{BaCl}_2$  三元系について 13 の部分について調べた。それによれば、五つの結晶部分があり,  $\text{Li}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{LiCl} \cdot 2\text{NaCl}$ , である。共晶点は,  $490^\circ$  ( $51.5\% \text{Li}_2\text{Cl}_2$ ,  $33\% \text{BaCl}_2$ ,  $15.5\% \text{Na}_2\text{Cl}_2$ ), 転位点は,  $512^\circ$  ( $42.5$ ,  $33.5$ ,  $24\%$ ),  $522^\circ$  ( $35$ ,  $36.5$ ,  $28.5\%$ ) である。

溶融塩における  $\text{Pb}, \text{Cd}, \text{Ni}$  の塩化物錯塩について電位測定による研究

(C.A. 5856b)

Yu.K. Pelimarskii and V.F.Grishchenk.; Ukr.Khim.Zh. 29 (5), 507-11 (1963)

$M \parallel \begin{matrix} \text{M}(\text{NO}_3) & \text{KCl} \\ \text{in } \text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3 & \parallel \text{asbestos} \parallel \text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3 \end{matrix} \mid \text{pt}$  の e.m.f から  $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$  中での各塩化物の安定度定数  $\beta_n$ , を決定した。ここで  $M$  は,  $\text{Pb}, \text{Ni}$  または  $\text{Cd}$ ,  $280^\circ$  における  $\beta$  を列記すると,  $\text{PbCl}_2, \beta_1 = 21$ ;  $\beta_2 = 6$ ;  $\text{NiCl}_4, \beta_1 = 6$ ,  $\beta_2 = 4$ ,  $\beta_3 = 14$ ,  $\beta_4 = 16$ .  $240^\circ$  における

$\text{CdCl}_4^+$  の  $\beta_1$  は  $\beta_1 = 90$  である。

E.M.f の測定による溶融  $\text{SnO-SiO}_2$  中の  $\text{SnO}_2$  の活量 (C.A. 5856g)

D.M.Chizhikov, M.E.Volkova 他 1 名; Dokl.Akad.Nauk SSSR  
150 (2) 353-5 (1963)

$\text{Sn} | \text{SnO} + \text{SiO}_2 | \text{Al}_2\text{O}_3 | \text{SnO} | \text{Sn}$ , 電池から  $\text{SnO}$  の活量を, 窒素雰囲気, 1000, 1050, 1100, 1150°において測定した。 $\text{SnO}$  の活量は各温度において, 1.0 - 0.7 モル%  $\text{SnO}$  で急激に増加する。高温で遠心分離すると二層に分かれ, 上層は  $2\text{SnO} \cdot \text{SiO}_2$  (83%  $\text{SnO}$ ) 下層は, 95.2%  $\text{SnO}$ , 5.04%  $\text{SiO}_2$  であつた。

溶融塩中における拡散量の測定 (C.A. 8146d)

S.F.Pal'guev; Tr.Inst.Elektrokhim., Akad.Nauk SSSR,  
Ural'sk.Filial 1962 (3), 65-7

純粋な溶融塩中の拡散の測定法として重量法をのべている。重量法は, ハロゲン,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  のようなガス電極を利用し, 電解の前の陽極液, 陰極液の秤量装置を備えている。この方法は radioactive-indicator method よりはるかに精度がすぐれている。

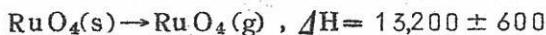
$\text{RuO}_4$  の蒸気圧 (C.A. 7010h)

A.B.Nikol'shi; Zh.Neorgan.Khim. 8 1045-8 (1963)

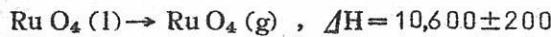
$\text{RuO}_4$  の蒸気圧,  $P$  を静力学的方法により 0.4 ~ 90.8° で測定した。

$\log P$  対  $1/T$  の曲線は 2 本の交叉する直線からなり, これらの直線の傾斜は小さく, したがつて  $\text{RuO}_4$  の融点における圧力は次式から得られた。すなわち固相と気相との平衡を示す式,  $\log P = -(2880.3/T) + 10.673$  と液-気平衡に対する式,  $\log P = -(2847.9/T) + 1.75 \log T$ 。

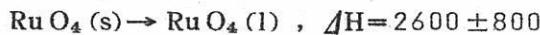
次に示す転移の熱含量 (cal/mole) とエントロピー (cal/mole.°C) の変化は以下に示すとおりである。



$$\Delta S = 44.3 \pm 16$$



$$\Delta S = 35.6 \pm 0.7$$



$$\Delta S = 8.7 \pm 2.6$$

固体と液体の自由エネルギーはそれぞれ  $2563 \pm 26$  および  $2558 \pm 12 \text{ cal/mole}$  であり、トルートン常数は  $20.0 \pm 0.5$  である。

#### 溶融塩における $\text{CO}_2$ の溶解度 (C.A. 7023 h)

Conrad Krohn; Tidsskr. Kjemi, Bergvesen Met. 22 207 - 10 (1962)

$\text{NaCl}$  融液および  $\text{KCl}$  融液における  $\text{CO}_2$  の溶解度を  $810 \sim 950^\circ\text{C}$ ,  $\text{CO}_2$  1 気圧のもとで調べた。

モル  $\text{CO}_2/\text{cc}$  溶媒として表わされる溶解度は温度の上昇とともに増加し、 $850$  と  $950^\circ\text{C}$  で  $\text{NaCl}$  ではそれぞれ  $4.6 \times 10^{-6}$  と  $6.0 \times 10^{-6}$ ,  $\text{KCl}$  ではそれぞれ  $4.0 \times 10^{-6}$  と  $7.0 \times 10^{-6}$  である。 $\text{NaCl}$  と  $\text{KCl}$  において溶解熱の計算値はそれぞれ  $7.1$  および  $14.8 \text{ Kcal/mole}$  である。

#### $\text{SrWO}_4$ の熱力学的諸性質 (C.A. 7028 h)

V.A. Levitskii ほか1名; Zh. Fiz. Khim. 37 (5) 1135 - 7 (1963)

次の電池の e.m.f. 値を  $1120 \sim 1320^\circ\text{K}$  の温度範囲で調べた。

$\text{Pt} | \text{SrWO}_4, \text{SrO} + \text{W} | \text{固態電解浴} | \text{FeO}, \text{Fe} | \text{Pt}$ , ただし固態電解浴は  $\text{ThO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3$  または  $\text{ZrO}_2 - \text{CaO}$  の混晶からできている。

得られた結果に基いて,  $\text{SrO} + \text{W} + \frac{3}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{SrWO}_4$  なる反応の熱力学的特性を調べた。すなわち

$$\Delta H_{298.2}^0 = -252.0 \text{ Kcal}, \Delta G_{298.2}^0 = -232.3 \text{ Kcal}$$

$$\Delta S_{298.2}^0 = -66.14 \text{ e.u.} \text{ である。}$$

$\text{Sr} + \text{W} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SrWO}_4$  なる反応に対して

$$\Delta H_{298.2}^0 = -393.0 \text{ Kcal}$$

$$\Delta G_{298.2}^0 = -366.0 \text{ Kcal}$$

$$(S_{\text{SrWO}_4}^0)_{298.2} = 28.3 \text{ e.u.}$$

$\text{SrO} + \text{WO}_3 \rightarrow \text{SrWO}_4$  なる反応に対して

$$\Delta H_{298\text{ K}}^0 = -50.5 \text{ Kcal}$$

熱力学的諸関数における数値の誤差は  $\pm 1.5 \text{ Kcal}$  以下である。

高温熱量計 ;  $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{NaCl}$  のエンタルピー (C.A. 7030 a)

Rapier Pawson ほか2名 ; J.Phys.Chem. 67 (8) 1669-71

(1963)

高温熱量計の構造および操作法について述べる。

National Bureau of Standards から供給された  $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$  試料の  
エンタルピーを  $750 \sim 1400^\circ\text{K}$  にわたって測定した。その結果、比較し得る範囲  
内では N.B.S. から報告されたエンタルピーよりも約 0.3 % 高い値をとることがわ  
かつた。  $\text{NaCl}$  のエンタルピーの測定結果では、次式が適用される。

$$(H_T - H_{298.15}) = 10.54 T + 0.002442 T^2 - 3334 \text{ cal/mole} \quad (600^\circ\text{K} < T \leq 1073.8^\circ\text{K}; \pm 0.2\%)$$
$$\text{および } (H_T - H_{298.15}) = 25.24 T - 0.00376 T^2 - 5307 \text{ cal/mole} \quad (1073.8^\circ\text{K} \leq T < 1300^\circ\text{K}; \pm 0.1\%)$$

$\text{CeO-SrO}$  系における電気的性質と構造との関連性 (C.A. 7047 h)

V.N.Serekalovskii ほか4名 ; Tr.Inst.Elektrorohim., Akad.  
Nauk SSSR, Ural'sk Filial 1962 (3) 165-9

$\text{CeO-SrO}$  系試料の構成成分を X線分析および化学的相解析によって調べた。

また密度をピクノメーター法によって測定した。

$\text{CeO-SrO}$  系では  $\text{SrO}$  や  $\text{CeO}_2$  とともに  $\text{SrCeO}_3$  が存在する。55 モル % ま  
での  $\text{SrO}$  を含む系における  $\text{SrCeO}_2$  の量は連続的に増加し、ほとんど 100 % に  
達する。  $\text{SrO}$  を高濃度に含む試料では  $\text{SrCeO}_3$  の量は次第に減じ、固溶体があら  
われる。

$\text{PbO-Fe}_2\text{O}_3$  系 (C.A. 7148 h)

D.M.Chizhikov ほか1名 ; Tr.Inst.Met.im. A.A. Baikova,  
Akad.Nauk SSSR 1963 (12) 72-8 ; cf.CA 57 108 i

種々の成分比をもつ  $\text{PbO}$  と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の混合物 ( $\text{PbO}$  95,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  5 から

PbO 40, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 60%の組成範囲)を加熱, 冷却処理により熱分析曲線を求めた。この系では2つの化合物PbO·2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>および2PbO·5Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がX線的ならびに顕微鏡的方法によって決定された。なおPbO-PbO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の共融混合物が存在し, ペリテクティックな反応を示す。

融液のポーラログラフィー (C.A. 7163 b)

Shiro Yoshizawa; Rev. Polarag. (Kyoto Japan) 9 2-7  
(1961)

73の引用文献を含む総説

雰囲気規制のもとでの焼成実験に用いるための熱天秤の改良

(C.A. 7166 d)

Derek A. Smith; Anal. Chem 35 1306-7 (1963)

焼成に先立つて揮発物が凝結し, ひきつづいて焼成中における蒸発を避けるために Stanton TR I 热天秤の改良を行なつた。炉底から不活性ガス流を導き入れるのであるが, これは天秤機構から腐食性の焼成生成物を運び去る点で有利である。

Cu<sub>2</sub>S-Na<sub>2</sub>S系の溶融状態図 (C.A. 7187 b)

S.S.Novoselov ほか1名; Sb.Nauchn.Tr.Vses.Nauchn-Iosled.  
Gorno Met. Inst. Tsvetn Metal. 1962 (7) 56-61

Cu<sub>2</sub>S-Na<sub>2</sub>S系を熱分析および検鏡分析によって調べた。もとの硫化物混合物から2%刻みに組成を変えて, 70種の融液をつくつた。得られた状態図はFriedrichの求めた状態図とはかなり異なつてゐる。この系では3種の化合物の生成が可能である。すなわち4Cu<sub>2</sub>S·Na<sub>2</sub>S, 2Cu<sub>2</sub>S·Na<sub>2</sub>SおよびCu<sub>2</sub>S·9Na<sub>2</sub>S。これらの化合物はそれぞれ635, 550および507°Cで溶融する。

MgO-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>=元系の相平衡図的研究 (C.A. 7223 a)

Y.Baskin ほか1名; J.Am.Ceram.Soc, 46 174-7 (1963)

MgOとTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は3種の化合物を形成する。Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>(I), Mg<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(II)およびMgTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(III)の3つである。

IIは1475~1675°の間においてのみ安定である。しかしIとIIIはそれぞれの融点まで安定である。結晶形に関する測定結果および密度値を各化合物について示す。

Iは

#### 溶融珪酸塩における第二鉄イオンの構造 (C.A. 7223 b)

S.K.Chuchmarevほか2名; Dokl.Akad.Nauk SSSR, 150 (5), 1094~6 (1963)

Frumkinの方法 (CA 26, 4996 参照) を修正して, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, Cs<sub>2</sub>O, SrO を種々の割合で含有し, それに少量の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を加えた珪酸塩の分析に応用した。用いた温度は 1350~1520°である。三価の鉄は融液中においてカチオン的な構造とアニオン的な構造の二つの形で存在すると考えられる。低温かつ SiO<sub>2</sub>/CaO 比の大きい場合に普通にあらゆる形はアニオン的構造である。

#### PuO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 系 (C.A. 7226 c)

D.F.Carroll; J.Am.Ceram.Soc 46 194-5 (1963)

PuO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>系に対する相平衡図を示す。PuO<sub>2</sub> 100%から ZrO<sub>2</sub> 77%の組成範囲で単一相の面心立方格子をもつ固溶体が存在する。この系には高温度で操作できる強力な核燃料の存在する可能性が考えられる。

#### アルカリ硝酸塩と硫酸塩の溶融混合物の密度 (C.A. 8169 e)

D.W.James 他1名; J.Chem.Eng.Data 8 (3), 469 (1963)

Buoyancy method (浮力測定法) で数種の溶融硝酸塩系の密度測定を行なつた。LiNO<sub>3</sub>-CsNO<sub>3</sub> 系については純 CsNO<sub>3</sub> と 3段の混合塩, NaNO<sub>3</sub>-RbNO<sub>3</sub> 系については純 RbNO<sub>3</sub> と 4種の混合塩, NaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub> 系については等モル混合塩, また Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 系については共融混合物について研究された。すべての系はあらゆる温度で測定され, データは最小自乗法によつて計算され, 次式で示されることを示した。  $\rho = \alpha - \beta t$

#### 高温反応熱量計による 1価の硝酸塩の融解熱の測定 (C.A. 8192 f)

O.J.Kleppa 他1名; J.Chem.Eng.Data 8 (3), 331-2 (1963)

reaction calorimetryでアルカリ硝酸塩及びAg, Tl 硝酸塩の融解熱を測定した。測定は純粋塩のm.p.よりやゝ低い温度で行なわれた。この温度では純粋塩が溶媒として働き、その concd. liq. soln. 中に固体塩を溶解させた状態となる。liq. soln. の希釈熱による僅かの補正を要する。

#### 溶融塩電解における電流効率及び電解質表面の性質 (C.A. 8359 g)

A.I.Belyaev 他1名; Izv.Vysshikh Uchebn.Zavedenii,  
Tsvetn.Met. 6(2), 49-53 (1963)

溶融塩電解による液態金属の製造は、電解質中に極微細な分散金属の生成を伴ない、その結果低原子価陽イオンの反応と diapportionation がみられる ( $2M^+$  →  $M + M^{2+}$ ) 電流効率に及ぼす電解質表面の性質の影響は液態電解質と非分極分散金属粒との間の interfacial tension ( $\sigma_{12}$ ) によって決まる。電解質組成の影響を受けて金属微粒が合着するときは電流効率は増加する。

#### 溶融アルカリ硝酸塩中における $AgNO_3$ と $Cd(NO_3)_2$ の反応の研究

(C.A. 8363 e)

H.J.Arnikar 他1名; J.Electroanal.Chem. 5, 481-2 (1963)  
 $Ag | Ag^+(c) \parallel Ag^+(c') + Cl^-(x) | Ag$  (Flengas & Rideal, CA, 50, 6883 b) なる濃淡電池の e.m.f. を測定した結果を述べている。 $(KNO_3, NaNO_3$  及びこれらの共融物 (54.5%  $KNO_3$ ) の溶融塩中に  $NaCl$  または  $CdCl_2$  を添加、または無添加、 $350^\circ C$ ) (\*)

#### 金属精製法としての Van Arkel 法 (C.A. 8423 e)

J.Terraza Martorell 他2名; U.S.At.Energy Comm.JEN-68-DMe/14, 20 pp. (1960)

Van Arkel 法は、揮発性金属化合物を灼熱 フィラメントで熱分解し、フィラメント上に金属を析出させる方法である。従つて、この方法の開発発展には、フィラメントの温度が本質的な要因となる。この方法は2つの部分に分け考えられた。その第一は、2, 3の因子 (emissivity, resistivity等) の変動を考慮する必要があり、第2は、定温で蒸発する間灼熱 フィラメント上に同じ様な金属の析出が起る

ことである。工業的規模へ発展せしめる時に利用出来る変動要因についてのグラフが与えられている。実験は、その代表例としてW上にZrを析出させる場合について述べられている。

溶融ホウ酸塩及びケイ酸塩の粘度と自由体積 (C.A. 8449 g)

S.Kumar ; Phys.Chem.Glasses 4 (3), 106-111 (1963)

液態の粘度 ( $\eta$ ) と自由体積 ( $\bar{v}$ ) と関係を理論的に考察している。 $B_2O_3$ , alkali borates, Ba borates,  $SiO_2$  の溶融系に関する実験データは両者間に確実な関係のあることを示している。 (\*)

融解三塩化ビスマス中における金属ビスマスの希薄溶液のスペクトル

(C.A. 9341 c)

Charles R.Boston, G.Pedro Smith and Corp ; J.Phys. Chem., 67, 1849 (1963)

金属ビスマスを融解  $BiCl_3$  中に溶解させたとき、この溶液中に2つの化学種の存在が吸収スペクトルのデータから明らかになった。これらの濃度の間の基礎的な関係は次のような平衡関係によるものと考えられる。 $4 Bi^+ = Bi_4^{4+}$  264°での平衡定数  $K_N$  は  $3.8 \times 10^6$  と計算され、以前の e.m.f 測定による値  $2.7 \times 10^6$  と実験誤差の範囲内での一致を見た。

GaAs 中への Ag の拡散と溶解度 (C.A. 9355 c)

B.I.Baltaks and Co-warks ; Fiz.Tverd.Tela 5, 2310 (1963)

500~1160° の間での実験結果を与えており、表面部分における拡散係数の温度依存性は次式

$$D_1 = 2.5 \times 10^{-3} \exp(-1.5 \pm 0.1/kT) \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$

内部におけるものは  $D_2 = 4 \times 10^{-4} \exp.(-0.8 \pm 0.05/kT) \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$

500~1160°C間での表面部分における最高溶解度は  $\sim 7 \times 10^{19}$  から  $\sim 4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、内部では  $\sim 2 \times 10^{17}$  から  $\sim 8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  の間で変化する。

融解物中への固体の溶解

(C.A. 9381 b)

Jan Hlavac.; Silikaty 7, 242 (1963)

23の文献を含む総説

3成分系  $\text{NaF}-\text{BeF}_2-\text{UF}_4$  の平衡図

(C.A. 9381 b)

J.F. Eichelbergev and Corp.; J. Am. Ceram. Soc., 46, 279 (1963)

3成分系化合物や固溶体は観察されなかつた。共融混合物として 72.5  $\text{NaF}$  - 17.0  $\text{BeF}_2$  - 0.5 mole %  $\text{UF}_4$  ( $486^\circ$ ) , 56.0  $\text{NaF}$  - 43.5  $\text{BeF}_2$  - 10.5 mole %  $\text{UF}_4$  ( $339^\circ$ ) , 43.5  $\text{NaF}$  - 56.0  $\text{BeF}_2$  - 0.5 mole %  $\text{UF}_4$  ( $345^\circ$ ) 。 $\text{BeF}_2$  の添加は液化温度の低下に有効であり、この成分系の融解塩は原子炉燃料  $\text{UF}_4$  の輸送用として興味あるものである。 (\*)

$\text{PbCl}_2-\text{SnCl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2-\text{CdCl}_2$  融解塩中での活量

(C.A. 9391 g)

Yuan-Sun Hsu and Yuan-Hsi Chou; Hua Hseuh Hsueh Pao 29, 181 (1963)

Gibbs-Duhenの式を変形してかなりの濃度範囲について2成分の活量係数の比から2成分の活量の計算を行なつてゐる。この式を  $600^\circ\text{C}$  における平衡系  $\text{Sn} + \text{PbCl}_2 \rightarrow \text{Pb} + \text{SnCl}_2$  ,  $\text{Cd} + \text{PbCl}_2 \rightarrow \text{Pb} + \text{CdCl}_2$  に適用した。計算値は  $\text{PbCl}_2-\text{CdCl}_2$  ,  $\text{PbCl}_2-\text{CdCl}_2$  なる系がわずかではあるが、ラウールの法則よりずれれていることを示す。更に前記反応の標準自由エネルギー変化量も求められた。

等モル  $\text{NaNO}_3-\text{KNO}_3$  混合融解塩中での飽和塩化銀溶液の物理化学的性質

(C.A. 9396 c)

Mario Roll and Corp.; Ann Chim. 53, 535 (1963)

融解等モル混合物  $\text{NaNO}_3-\text{KNO}_3$  への  $\text{AgCl}$  の溶解度を  $250\sim300^\circ\text{C}$  にわたり測定した。ポテンシオメトリーにより溶解積 ( $K_S$ ) が求められた。  $pK_S$  と  $1/T$  の間には直線関係があり、この研究は  $\text{AgCl}$  の溶解度への  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  の添加による影響を調べることへと進められ、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  添加による  $\text{AgCl}$  の溶解度

が250, 275, 300°Cについて測定された。

#### Distribution methods による融解塩中の錯形成

II K-Li-NO<sub>3</sub> 中の Cd-CI 錯体 (C.A. 9398 a)

J.O.Liljenzin ; Z.Natwrforsch. 18a, 840 (1963)

Cd<sup>115m</sup>を使用して160°Cでのγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とK-Li-NO<sub>3</sub>融体との間の分配係数を求めた。両相の分離はロ過により行なつた。

錯塩の生成定数は第一段のものを求きポーラログラフ法によるものと一致した。

#### 単純融解電解質の電導度と構造 (C.A. 9398 e)

E.H.Crook & Corp ; U.S.Dept.Com., Office Tech.Serv., PB Rept.157,283,491 (1959)

精度±0.05%+0.005オームでブリッヂ法による測定が行なわれた。Pt-電極を用い、加電圧10.5Vで周期律表のIA, II A, II Bのハライドにつき当量電導度を測定した。電導度及びこれに関する数値が各温度について求められ比較された。当量電導度, OH<sup>φ</sup>, ΔS<sup>∞</sup>等がθ (θ = T<sup>o</sup>K/T<sub>m</sub>K, T<sup>o</sup>Kは塩の融点)に対してプロットされ、これらの値が陽イオン、陰イオンの半径等との関係について論じられた。  
(\*)

#### CdBr<sub>2</sub>-KBr, CdBr<sub>2</sub>-NaBr 融解塩の電気電導度 (C.A. 9398 d)

O.F.Moiseeva ; Zh.Prikl.Khim, 36, 917 (1963)

575~750°で電導度を測定した。当量電導度の活性化エネルギーは600~50°Cで極大値4.49Kcal/g 当量を示した。KBrの場合につき比電導度をKBrのモル分率に対してプロットすると、極小値を示し、これはK(CdBr<sub>3</sub>), K<sub>4</sub>(CdBr<sub>6</sub>)の生成によるものと思われる。NaBrの場合には錯形成はなかつた。

#### 融解状態における無機塩の遠紫外域での基礎吸収帯の測定

(C.A. 9469 e)

Jerzy Zarzycki and Corp ; Compt.Rend. 256, 5344 (1963)

磁気回転分極に関するMallermannの理論が単純化され、LiF, NaF, KF,

$\text{LiCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  
 $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  等の融解状態  
のものに適用された。 (\*)

融解硝酸タリウムのラマンスペクトルと振動 (C.A. 9481d)

G.J.Janz, and Corp.; J.Chem.Phys.39, 1809 (1963)

融解状態にある  $\text{TINO}_3$  の ラマンスペクトルのデータとして 1036 (10, p),  
1328 (3.3, dp), 1383 (3.9 dp), 1637 (2.5)  $\text{cm}^{-1}$ , と比較的低周波  
数のものが 2つ, 708 (1.3), 813 (1.7)  $\text{cm}^{-1}$  が得られた。 (\*)

融体中における内部電極 e.m.f. のクロノボテンシオメトリー  
による測定 (C.A. 9590c)

Yu.K.Delimarskii, and Corp.; Rev.Chim.Acad.Rep.Popnlaire  
Roumaine 7, 139 (1962)

融解塩中における内部電極 (interelectrode) 電位の半実験的な測定法を  
示し,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{LiCl}$  の融体についての結果を与えている。

融解硝酸セシウム及び硝酸タリウム中での陽イオンの移動度

(C.A. 9591f)

S.Forcheri and Corp.; J.phys.Chem., 67, 1566 (1963)

薄層電気流動の技術を用いて, 硝酸セシウム及び硝酸タリウムの陽イオンの移動度  
を測定した。

その値は  $1.63 \pm 0.07$  及び  $1.05 \pm 0.06 \text{ cm}^2/\text{v.}/\text{sec.}$

融解塩化物中での腐蝕 (C.A. 9591d)

R.Littlewood and Corp.; Intern.Congr.Metallic Corrosion,  
1st, London Engl. 1961, 91

融解塩化物系中での金属の腐蝕の問題に関しては, 热力学的な解析が, 速度論的デ  
ータの説明に有効である。重要なものの第一の因子は金属の移動度と融体の安定度で  
ある。 $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  融体中では  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$  等が比較的安定で蝕されることもなく,  $\text{Ti}$ ,

Zr 等はコンテナーとしての使用は不可である。しかし融体の酸化-還元電位を低下させるためのゲッターとして役に立つ。他の重要な因子として、融体の蒸気圧、温度勾配、物質移動効果、成分の不均一性などがある。

融解塩中の金属イオンの電位規正クロメトリー及びポーラログラフ的研究  
(C.A. 9592 h)

Roy Dudley Caton, Jr.; Univ. Microfilms Order No. 63-3785 141 pp Dissertation Abstr. 23, 4512 (1963)

融解塩中の Pb の電気毛管曲線に及ぼす電解質の性質による影響

(C.A. 9596 a)

E.A.Ukshe and Corp; Dokl. Akad. Nauk SSSR 150, 347  
(1963)

Pb 電極の電位が 800, 820° で測定された。即ち, NaCl, NaBr, KCl, KBr 融体中で得られた各々の曲線の差は、電気二重層での電解質のイオン半径の差によるものである。電気毛管効果,  $\Delta\sigma$ , は次式で示される。 $\Delta\sigma = 9.81 (\rho_{Pb} - \rho_{el}) r_M \Delta h / 2$  ここで  $\rho_{Pb}$ ,  $\rho_{el}$  は Pb と電解質の密度,  $r_M$  はメニスカスの半径,  $\Delta h$  はメニスカスと毛管曲線の極大との差を示す。

錯イオン研究における溶融塩中の電子移動  
(C.A. 10812 e)

R.A.Bailey 外1名; J.Chromatog. 11, 122-3 (1963)

溶融 KSCN の溶液中に遷移金属のチオシアノ酸錯塩が若干存在することを示し、且つ LiNO<sub>3</sub> - KNO<sub>3</sub> 共融混合物中における挙動と比較するため, Arnikar (CA 51, 11818 b) と Alberti, et al (CA 57, 5280 f) の技法を用いた。Zr<sup>II</sup>, Cr<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup> 及び Re<sup>II</sup> の非イオン的挙動は、これらのイオンが溶融 KSCN 中でチオシアノ酸錯塩を形成していることを示している。Fe<sup>II</sup> と Ni<sup>II</sup> は明らかに不溶性生成物をつくり、これは両電解質における酸化物とおもわれる。

分配法により調べられた溶融塩中の錯化合物形成

I.K-Li-NO<sub>3</sub> 中の Co(II)-Cl 錯化合物 (C.A. 10964 e)

J.O.Liljenzin 外3名; Radiochim.Acta 1 (3), 161-4 (1963)

$0 \rightarrow 8.5 \times 10^{-3}$  モルの Cl と  $4 \times 10^{-6}$  モルの Co<sup>60</sup> の溶融 (K, Li) NO<sub>3</sub>, (34% Li) 塩 17 g 及び Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1 g 中への分配が 24 時間後, Cl の滴定及び, Co<sup>60</sup> のカウント測定によって調べられた。Co (II) の分配は Co と Cl の濃度の関数としてプロットされ, CoCl<sup>+</sup>, CoCl<sub>2</sub> 及び CoCl<sub>3</sub><sup>-</sup>に対する安定定数が反覆法によつて計算してある。

溶融電解質中の解媒波

(C.A. 10986 d)

O.V.Gorodyskii 外2名; Dokl.Akad.Nauk.SSSR 150 (3), 578-9 (1963)

白金電極を用いた純粋な溶融した Cd, Sn, 及び Pb のハロゲン化物のポーラログラフ的研究において, その塩の解離電圧より低いところに小さな波が見られた。これらの系について, クロノポテンシオメトリックな研究がなされた。転移時間は電流に無関係である。このデーターは, 一価の金属塩化物が電解質中に存在することによつて説明される。

溶融塩の粘性, II

(C.A. 12204 h)

I.G.Murgulescu 他1名; Z.Physik.Chem.(Leipzig) 222 (5/6), 300-4 (1963)

CA 56, 13567 f. 参照。溶融 LiCl, NaCl, RbCl, 及び CsCl の 600~900° 間の粘度が報告されている。

MgCl<sub>2</sub>-NaCl-BaCl<sub>2</sub> 系相平衡図

(C.A. 12231 f)

N.V.Bondarenko; Tr., Vses.Nauchn.-Issled.Alyumin.-Magnievyi Inst. 1962 (49), 77-80

MgCl<sub>2</sub>-BaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>-NaCl, 及び MgCl<sub>2</sub>-NaCl-BaCl<sub>2</sub> 系の相図を研究。m.p. 600° (分解する) の化合物 MgCl<sub>2</sub> · 2 BaCl<sub>2</sub> が MgCl<sub>2</sub>-BaCl<sub>2</sub> 系で見出された。MgCl<sub>2</sub>-NaCl 系では MgCl<sub>2</sub> · NaCl と MgCl<sub>2</sub> · NaCl に対

応する2種の不安定な化合物が見出された。 $MgCl_2 - NaCl - BaCl_2$  系では二成分系で見出された化合物の他に三成分化合物  $BaCl_2 \cdot 2MgCl_2 \cdot 3NaCl$  が見出された、これは分解しながら溶解する。三成分系では4相包晶転移に対応する二重線が5つある。また三成分共融点が1つある。

#### Li-, K-, 及び鉛塩化物三成分系の融解 (C.A. 12231 h)

A.G.Bergman 他2名; Zh.Neorgan.Khim. 8 (7), 1693-7 (1963)  
特別な三成分系を組成図に投影すると6種の結晶の出る部分がある;  $LiCl$  37.7,  $KCl$  34.7,  $PbCl_2$  5.1,  $2KCl \cdot PbCl_2$  7.9,  $KCl \cdot 2PbCl_2$  8.4 及び X 5.2%。X相は域外的溶融,  $KCl \cdot 2PbCl_2$  は三成分系では域内的溶融である。 $2KCl \cdot PbCl_2$  は二成分系では域外的であるが、三成分系では域内的となる。  
CA 58, 13186 e 参照

#### Li-, K-, 及び鉛臭化物三成分系 (C.A. 12231 h)

A.G.Bergman 他1名; Zh.Neorgan.Khim. 8 (7), 1698-701 (1963)

CA 59 12231 h 参照。Li, K, Pb-臭化物は6個の結晶区域を作る。三つの成分と化合物  $2KBr \cdot PbBr_2$  及び  $KBr \cdot 2PbBr_2$ , 及び X相である。これは前記文献の塩化物系に似ている。

#### Mo と反応しない混合物の相図

#### I. 2,100°Cまでの融点測定装置 (C.A. 12232 g)

Maurice Rolin 他1名; Bull.Soc.Chim.France 1963 (5), 1030~5

液状酸化物の永点測定装置を記述。 $Al_2O_3 - NaAlO_2$  系の二成分相平衡図の近似的なものが示されている。温度は W-WRe 热電対にて測定。

#### FeO- $Fe_2O_3 - TiO_2$ 系の液相温度 (C.A. 12239 c)

R.W.Taylor; J.Am.Ceram.Soc. 46, 276-9 (1963)

FeO- $Fe_2O_3 - TiO_2$  系の50の組成に対する液相温度を急冷法で調べた。初

相は Fe ; ブタイト ; スピネル ;  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - 2\text{FeO}$ ,  $\text{TiO}_2$  ; 斜方六面体  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$  ; 偽ブルツカイト ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 - \text{FeO}$  ; 及びルチル ,  $\text{TiO}_2$  である。

溶融塩化亜鉛生成自由エネルギー (C.A. 12248 b)

B.F. Markov 他1名; Ukr. Khim. Zh. 29, 511-15 (1963)

溶融  $\text{ZnCl}_2$  の生成自由エネルギー ( $\Delta G$ ) に対する文献の値の間に大きい差があるので新しい熱学的データを使用して再計算した。692~850°Kで  $\Delta G = -92.895 + 0.02533 \text{ TKcal/mole}$ .  $\text{Zn}$  液/ $\text{ZnCl}_2$  液/ $\text{Cl}_2$  電池の起電力測定から自由エネルギーを実験的にも測定した。723~853°Kで  $\Delta G = -88.3 + 0.03232 \text{ TKcal/mole}$ . 計算と実験の値の差は計算で使用した熱学的数値の不正確さによるとされた。

溶融塩  $\text{Na}, \text{Ag}/\text{Cl}, \text{Br}$  系の電導度 (C.A. 12267 h)

B.F. Markov 他1名; Ukr. Khim. Zh. 29 (7), 773 (1963) (ロシア語)

$\text{AgCl}-\text{NaBr}$  及び  $\text{AgBr}-\text{NaCl}$  融液の比電導度の図と電導の活性化エネルギー-対組成の図が与えられた。 $\text{AgBr}-\text{NaCl}$  混合物の電導度はモル比約 1:1 のところに極小値を有する。

高重合液体の赤外線スペクトルと溶融塩中の錯イオン (C.A. 12298 g)

J.K. Wilmhurst; J. Chem. Phys. 39 (7), 1779-88 (1963)

赤外線反射測定から Robinson-Price 法 (Wilmhurst 及び Senderoff, CA 56, 5543 d; R.-P. Molecular Spectroscopy, London, 1955, P.211 参照) による赤外線吸収スペクトルを得た。系は  $\text{LiNO}_3-\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3-\text{AgNO}_3$ ,  $\text{LiNO}_3-\text{LiOH}$ ,  $\text{LiNO}_3-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiClO}_3-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiOH}-\text{NaOH}$ ,  $\text{ZnCl}_2-\text{LiCl}$ ,  $\text{ZnCl}_2-\text{KCl}$ ,  $\text{CuCl}_2-\text{LiCl}$ ,  $\text{CuCl}_2-\text{KCl}$ , 及び  $\text{CuCl}_2-\text{LiCl}$ .

この種の強く会合している系における錯イオンやイオン対の存在とその本質決定の問題が批判的に取り上げられ, 又操作上の問題もあげている。研究した中では唯一一つ ( $\text{CuCl}_2-\text{KCl}$ ) 系に錯塩が存在することが分光学的データーからは示される。

溶融塩の振動スペクトル (C.A. 12308 a)

D.W.James ; U.S.At.Energy Comm. ORNL-3413, 23pp.(1963)

62文献を紹介して解説する。

溶融塩の電子的吸収スペクトル

(C.A. 12315 b)

G.P.Smith ; U.S.At.Energy Comm. ORNL-3411, 63pp.(1963)

160文献の紹介をのせた解説。

2価金属-金属ハロゲン化物溶融物の起電力 (C.A. 12398 h)

L.E.Topol ; J.Phys.Chem. 67 (10), 2222-5 (1963)

C, M(N<sub>1</sub>), MX<sub>2</sub> (1-N<sub>1</sub>)//MX<sub>2</sub> (1-N<sub>2</sub>), M(N<sub>2</sub>), C型の濃淡電池を  
ポテンシオメーターで各温度で研究。MはHg, Cd, Pb, 及び Zn, MX<sub>2</sub> はハロ  
ゲン化物, Nは金属のモル分率。金属の濃度の対数と起電力の図から見掛けのNernst  
のnの値が, Hg-HgCl<sub>2</sub>, 300°及びCd-CdCl<sub>2</sub>, 580°では2であつた。Pb-  
PbI<sub>2</sub> に対して, 585°と693°で2.2~2.3となつた。Pb-PbCl<sub>2</sub> では金属  
の溶解度が小さいためnの値が求め難かつたが, 2が正しいようだ。Zn-ZnCl<sub>2</sub>  
融液では658°と695°で一定の起電力が得られなかつた。これらのn値が2である  
ことは電極で2電子反応が起ることを示しており, 金属原子M又は陽イオンのダイマ  
-M<sub>2</sub><sup>2+</sup>が存在することに対応している。単一イオンM<sup>+</sup>の存在は認められなかつた。

溶融炭酸塩中の多孔質Ag電極の陽極分極 (C.A. 12405 f)

A.M.Trunov 他1名; Tr.Inst.Elektrokhim., Akad.Nauk

SSSR, Ural'sk.Filial 1962 (3), 69-76.

720°で2つの同心円型ルツボで陽極分極(η)を研究した。白金陰極と照合電極  
を外側ルツボ中に入れる; 内側のルツボにはPt-PtRh熱電対と多孔質銀陽極板を  
入れる。二重の多孔Agの1 cm<sup>2</sup>の板は2枚のAgを800°で600 Kg/cm<sup>2</sup>で焼  
結して作る。最終の厚さは1.25 cm であつた。電解質はLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 23, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
27, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 50 wt.%. 融点400°。電流密度約10<sup>-2</sup> amp/cm<sup>2</sup>までは100%  
O<sub>2</sub>から100%CO<sub>2</sub>に至るすべての陽極ガス組成に対して, AgのηはTafel  
の直線にのる。局限電流の極大はCO<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>の比が2:1から4:1の範囲にある。

$\text{CO}_2$  を  $\text{O}_2$  に加えることによつて  $\text{M}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{M}_2\text{CO}_3$  の反応が起り電極の不動化が防止される。 $\text{CO}_2$  の量が多いほど分極減少作用大となる。

### AgCl-NaCl-PbCl<sub>2</sub>系の熱力学的性質

#### 1. 共存相の溶融状態図とその組成 (C.A. 13391 c)

A.A.Nazarov 他2名; Vestn.Leningr.Univ.18(10), Ser.Fiz.  
i Khim.No.2, 82-90 (1963)

AgCl-NaCl-PbCl<sub>2</sub> 三元系の溶融状態図を NaCl-AgCl の固溶体結晶範囲内で研究している。 (\*)

#### 溶融塩中の金属の溶解 Mn, Cr, U, Sb 系 (C.A. 13392 c)

J.D.Corbett 他2名; J.Inorg.Nucl.Chem.25(10), 1287-91  
(1963)

高純度  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{CrCl}_2$ ,  $\text{CrI}_2$ ,  $\text{UBr}_4$ ,  $\text{UI}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  の製造について記載している。  $\text{CrI}_2$  (868°) と  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (559.5°) という m.pt は既に報告されている値よりも高い。  $\text{Mn}$ ,  $\text{Cr}$  のハロゲン化物中への僅かの溶解度は過剰の金属によつてその塩類の溶融点が低下することによつてまず特長づけられる。  $\text{MnCl}_2 + \text{Mn}$  (in Ta) に対しては  $\Delta T$  は  $1.5 \pm 1^\circ$ ,  $\text{CrCl}_2 + \text{Cr}$  に対しては  $6^\circ$ ,  $\text{CrI}_2 + \text{Cr}$  に対しては  $3^\circ$  である。  $\text{UBr}_3 - \text{U}$  と  $\text{UI}_3 - \text{U}$  系は Ta 溶器中の平衡によつて研究され飽和塩相の分析によつてしらべられる。液態の  $\text{UBr}$  中へ  $\text{U}$  は  $800 - 912^\circ$  で  $4 \pm \text{モル\%}$  まで溶解し,  $\text{UI}_3$  ( ) 中へは  $5.7\%$  ( $784^\circ$ ) から,  $9\%$  ( $1020^\circ$ ) まで溶解する。  $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{Sb}$  に対する液相曲線が熱分析によつて研究された。塩の多い共晶は  $524 \sim 5^\circ$  で  $18.0 \pm 0.5\%$   $\text{Sb}$  である。  $780^\circ$  における平衡塩相は  $42.0 + 0.5\%$   $\text{Sb}$  を含む。  $\text{UBr}_3$  と  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  なる組成は 前に報告されたものよりも金属含有量が少し低い。

#### MgCl<sub>2</sub>-TiCl<sub>2</sub> 系 (C.A. 13392 f)

E.L.Gal'perin, 他3名; Tr., Vses.Nauchn-Issled.Alyumin-Magniev.Inst.1962(48), 164-70; cf.Komarek and Herasymenko, CA 52, 9738 g.

この系について熱分析顕微鏡、X線法によつて研究され、 $TiCl_4$  の部分還元の工業生産とか 2 つの塩化物の合成混合物についてしらべた。initial compound の連続固溶体がこの系に存在することを立証した。この結果は  $Mg^{++}$  と  $Ti^{++}$  のイオン半径がそれぞれ 0.74 と 0.78 Å であると云ふことを考えることによつて予期することができる。純粋な  $TiCl_2$  の冷却曲線は修正された化合物が存在する可能性のあることを示す。その化合物はすでに Birgrikova と Saksouov によつて示されている。

溶融塩：参考文献

(C.A. 13593 a)

William E. Bost.; U.S. At. Energy Comm. TID-3564 (Rev. 1);  
33 pp. (1963).

415 の参考文献

溶融硝酸塩類中の硝酸塩イオンの解離について (C.A. 13393 e)

Roger N. Kust 他 1 名; J. Am. Chem. Soc. 85 (21), 3338-40 (1963)

溶融アルカリ硝酸塩中で硝酸塩イオンは  $NO_3^- \rightleftharpoons NO_2^+ + O^{2+}$  なる反応に従つて解離する。解離に対する平衡恒数  $K_1$  は溶融等モル  $NaNO_3 - KNO_3$  溶媒中で電位差測定法により決定された。O-Pt 電極がその酸化物イオンに対して可逆的であることがわかり標準電極としてガラス被覆された  $Ag, AgNO_3$  (1.0 m  $AgNO_3$  in equimolar  $NaNO_3 - KNO_3$  solvent) 電極が用いられている。 $NO_2$  イオンはつきの式に従つて加えられた。 $S_2O_7^{2-} + NO_3^- = NO_2^+ + 2SO_4^{2-}$ ，一方ちがつた酸化物イオン濃度は coulometrically に得られた。250° で  $K_1 = 2.7 \pm 0.3 \times 10^{-26}$  であり 300° で  $K_1 = 5.7 \pm 0.1 \times 10^{-24}$ ， $\Delta H^\circ$  と  $\Delta G^\circ$  (Kcal, 250°) はそれぞれ 63.3 と 60.9 であり  $\Delta S^\circ$  は  $4.6 \ell$ , u (cal/degree) である。

適合イオン混合物

(C.A. 13395 c)

Milton Blander 他 1 名; J. Chem. Phys. 39 (10), 2610-16  
(1963)

溶融相互塩類溶液 ( $A^+, B^+, X^-, Y^-$ ) の混合の excess free

energy は Reiss et al (CA 57,66966) の (動搖) 方法によつて 2 次の項まで計算される。その結果は イオン分率濃度の power series contg. integral powers となる。この表現は同じ原子価型の 2 つの塩混合物は dielec , 溶媒をもつた塩の混合物とは考えられない。その series の 1 次項は  $AX + BY \rightarrow AY + BX$  なる反応に対する free energy 变化に比例し、それは Flood et al (CA 49, 8672 b) の理論と同じである。準格子モデルに従つた Sym.approxn の結果は 1 次項と 2 次項の 1 つからなる。残りの 2 次項は 2 元系  $AX - AY$ ,  $BX - BY$ ,  $AX - BX$ ,  $AY - BY$  中の混合の excess free energy に比例し、それは Foerland によつてまず示された型である。この理論はそれ故相互塩類溶液に関する制限されたモデルと仮定にもとづいた今迄の理論に対して比較的厳密な正当性を与える。 (\*)

#### 溶融塩の赤外分光 (C.A. 13482 h)

J.K.Wilmshurst.; J.Chem.Phys.39(10), 2545-8 (1963)

高温度の液体の赤外線吸収スペクトルの研究に関する放射技術について記載されている。そして 2 つの可能な試料配列を用いることによつて  $AgCl$  と  $NaNO_3$  に対してこの技術によつて得られた吸収スペクトルを反射のデーターから得られたスペクトルと比較している。赤外線反射データーから求めた吸収スペクトルは  $LiF-KF$ ,  $LiF-KF-ZrF_4$ ,  $NaF-KF-ZrF_4$  系について求められている。これらのスペクトルの解釈は後の系中の複雑  $Zr$  species の仮定とよく一致する。

#### 滴下水銀電極による溶融 $LiCl-KCl-AlCl_3$ 系中の 2,3 のイオンの ポーラログラフィー (C.A. 13599 f)

Makoto Saito 他 2 名; 日本化学雑誌 83, 883-6 (1962)

溶融塩  $LiCl-KCl-AlCl_3$  (m.p.  $120^\circ$ ) 中の  $Pb$  (II),  $Cd$  (II);  $Zn$  (II) の ポーラログラフ的行動を  $160^\circ$  で研究した。電極反応は可逆反応であり  $\log (i_i/d_i - i)$  対  $E$  のプロットは  $43 - 45 mV$  の勾配をもつ直線を与えそれは 2 電子放電に対する理論値  $43 mV$  とよく一致する。 $Cd$  と  $Zn$  波長の高さはその濃度と比例し、 $Cd$  と  $Zn$  の拡散電流はそれぞれ  $2.610 \pm 0.005$  と  $0.507 \pm 0.001 / u$  amp/mM/unit capillary characteristic である。

溶融 LiNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub> および PbNO<sub>3</sub> 中での熱拡散 (C.A. 14606)

S.Gustafsson; Z.Naurforsh. 18a, 949-51 (1963) cf.

CA. 58, 12123 d.

熱拡散中軽いアイソトープは高温側に濃縮された。Soret 係数は LiNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub> および RbNO<sub>3</sub> に対して夫々  $4.0 \times 10^{-5}$ ,  $34 \times 10^{-5}$  および  $5.0 \times 10^{-5}$  / °C であつた。RbNO<sub>3</sub> と LiNO<sub>3</sub> の溶融混合物の 4 種について測定し, LiNO<sub>3</sub> がセルの高温部に移動することをみとめた。Soret 係数は 31.8 mole % RbNO<sub>3</sub> では  $33 \times 10^{-5}$ , 64.4 mole % RbNO<sub>3</sub> では  $79 \times 10^{-5}$  / °C でほとんど直線的に変化した。

溶融物の表面張力 (C.A. 14607)

O.K.Sokolov.; Izv.Akad.Nauk SSSR, Met.i Gorn.Delo  
1963 (4), 59-64

溶融ハロゲン化物, 酸化物および硫化物の溶液 - ガス間の表面張力 ( $\sigma_{e-g}$ ) は次式により計算される  $F = Z_1 Z_2 e^2/d^2$ , ここに  $Z_1$  および  $Z_2$  は夫々カチオンおよびアニオンの原子価で  $e$  は電子の荷電,  $d$  はその結晶格子中のカチオンとアニオンとの距離である。溶融混合物では塩または酸化物の  $F$  が最も小さいものが表面活性である。同一タイプのアニオンと同一の原子価あるいは半径をもつカチオンとの混合物では, 最も小さい  $F$  の値をもつものが表面活性である。異なるたるアニオンをもつ溶融物では, 最も高い原子価をもつイオンあるいは, 最も高い電子軌道数 (同じ原子価をもつ場合) のイオンが表面活性である。表面活性の物質を表面不活性のアニオンを含む溶融物に加えると  $\sigma_{e-g}$  は小さくなる。\*

溶液の相界面の表面張力測定用のガス装置 (C.A. 14607)

P.P.Pugachevich; Zavodsk.Lab.29, 622-4 (1963); cf  
U.S.S.R. 147,034; 149,943

最大気泡圧力法による溶液の表面張力測定用の 3 種のガス装置について述べている。第 1 のタイプは 1 つの calibrated チューブをそなえたもので透明な溶液 (10 ml のサンプル) にのみ有効である。第 2 のタイプは 2 つの calibrated チューブをそなえ, 不透明な溶液でぬれる溶液でもぬれない溶液でも使用できるが, 1 ~ 2

ml のサンプルで測定しなければならない。第 3 のタイプは動を利用してしたもので気泡を形成させる圧力は外部から加える必要がなく、揮発性の溶液に適する [Dokl. Akad. Nauk SSSR 57, 797 (1947)] \*

#### 溶融塩における電気的二重層の容量測定法 (C.A. 14610)

E.A.Ukshe 外 1 名; Zh.Fiz.Khim.37 (7), 1646-9 (1963)

前報 (CA 58, 5067 a) を改良して、電気抵抗の計算と実験結果からその抵抗値を補正できるようにした同軸上に設置した両極を用いて二重層の容量を測定した。

700°C における KCl ならびに NaCl 溶融浴中の Pb 滴の電気的二重層の容量を測定した。モデルとして、二重層の容量と同時に電気化学的インピーダンスの存在も考慮しなければならない。このインピーダンスの抵抗部分は Pb 電極のポテンシヤル変化によつて変化し、その曲線は Pb に対して 0 チャージのとき最大値となる。インピーダンスの容量部分は 10 ~ 12 KC の周波数のところで 0 となる。

#### Cd-K-Pb 系の溶融液体の熱力学的性質 (C.A. 14655)

M.F.Lantratov 外 1 名; Zh.Priskl.Khim.36 (7), 1463-70 (1963); cf CA 54, 18033 i; 55, 11055 c.

$K + K^+$  を含むガラス  $| Cd - (a_{cd}, N_{cd}) + K (a_k, N_k) + Pb (a_{pb}, N_{pb})$  なる電池の起電力 E および  $dE/dt$  につき 575 ~ 630°C の範囲でアルゴン気流中で測定した。 (\*)

#### 高温における炭素質材料の電気抵抗の測定 (C.A. 14683)

E.I.Parnov 外 1 名; Zavodsk.Lab.29 (9), 1112 (1963)

電極と試料との接触をよくするために溶融錫極を用いた。黒鉛、ブリケットした固体燃料、モールドで固めた固体燃料、セミコーカならびにコーカの抵抗を 232 ~ 1200 ° の範囲で測定した。測定容器は石英製のもので、その底に 60 g の錫をおき、これを下部電極とし、その上に試料をおいた。この容器を電気炉にて錫の融点まで加熱した。液体錫の酸化はアルゴン又は窒素雰囲気として防いだ。電子顕微鏡によつて試料中へ液体錫が浸入するのは < 0.1 mm 以下であることを確めた。

## 2. アルミニウム

### A

ボーキサイト中の有機物とバイヤー法への影響 (C.A. 6047 d)

F.Matthes 外1名; Chem.Tech. (Berlin) 14 (10), 610-13  
(1962)

実験結果によるとボーキサイトとには腐植酸は元来含有されていないものであつて、不明の有機化合物から以後の処理工程中に生成されるものである。これらの有機物質は処理工程を遅延させる。これらの物質を分解させるには加熱と15気圧の加圧が有效である。分解後腐植酸および他の有機物は吸収剤によって除去する。

窒化アルミニウルの製造およびその性質 (C.A. 7146 e)

Anne Marie Lejus,ほか3名; Compt.Rend 257 (1) 157-60  
(1963)

微粉細した $\text{Al}_2\text{O}_3$ を1000°で $\text{NH}_3$ で処理し、アルゴンと窒素の混合気流中タングステン線条上で $\text{AlCl}_3$ を分解することによって $\text{AlN}$ を製造した。最初の操作では不完全結晶からなる生成物が得られるがこれは化学的活性が大きく、空気中750°で完全に酸化される。また25°で48時間すれば完全に加水分解を受ける。第二段階では活性度の小さい生成物が得られ、これは900°以下では空気中で安定であり、100°でも加水分解されない。

$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{c}) + \text{AlF}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{AlOF}(\text{g})$  の平衡における AlOFの生成熱

(C.A. 8189 g)

M.Farber 他1名; Trans.Faraday Soc., 59, 836-40 (1963)

2200°Kを越す高温エフージョン実験を行なうのに、3部分の抵抗炉と電子衝撃炉を用いた。流速は約10倍にまで変化させた。8実験による自由エネルギーの平均値は2200°Kで  $80.9 \pm 1.8 \text{ kcal/mol}$  であった。ガス状AlOFの $\Delta H_f$  298°K

の計算値は自由エネルギーの実測データから計算して  $-139.2 \pm 2.4 \text{ kcal/mol}$  であつた。

### Al の電解製造時における電流効率と陽極ガス組成との関係

(C.A. 8360 g)

A.A.Kostyukov; Tsvetn.Metal.36(3), 37-43 (1963)

Al 電解槽の電流効率  $\eta_{\text{Al}} = (1 + N_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}_2}) \eta_{\text{C}} / 2$  で示され,  $N_{\text{CO}_2}$  は陽極ガスの最終  $\text{CO}_2$  含有率,  $n_{\text{CO}_2}$  は H との反応によって消費される  $\text{CO}_2$  分率であり,  $\eta_{\text{C}}$  はガスによる相対炭素消費量である。電流効率を減少せしめる種々の要因について論議されている。一連の研究によつて得られた  $\eta_{\text{Al}}$  の計算値及び実測値は  $-1.1 \sim 0.9\%$  のひらきがあり, Pearson & Waddington の計算式 (CA 42, 8674 h) によつて求めた  $\eta_{\text{Al}}$  は  $2.2 \sim 4.3\%$  高い値を示した。陽極ガス中の CO の計算量は,  $\text{Al} + \text{CO}_2$  の反応によるものは  $N_{\text{CO}}^{\text{Al}} = (1 - \eta_{\text{Al}})(1 + N_{\text{CO}_2}) / \eta_{\text{Al}}$  で, また  $\text{C} + \text{CO}_2$  の反応によるものは  $N_{\text{CO}}^{\text{C}} = 2 - (1 + N_{\text{CO}_2}) / \eta_{\text{Al}}$  によつて求められた。

### 陽極ガス組成による Al の電解製造工程の解析 (C.A. 8360 h)

P.S.Saakyan; Tsvetn.Metal.36(3), 32-6 (1963)

Al 電解槽の電流効率  $\eta_T$  は次式で示される。 $\eta_T = m/2 + 0.5 + K$ . K は  $m_0$  および  $m$  に依存する修正項であつて,  $m_0$ ,  $m$  は最初と最後の陽極ガス中の  $\text{CO}_2$  含有率である。また,  $m_0$  は電解槽での実際のガス体積を実測することによつて計算することができる。

### Ten years of Acientific research [on Al] (C.A. 8417 g)

Pierre Vachet.; Rev.Aluminum 40(309), 51-63 (1963)

A review mith 66 references

### Al F<sub>3</sub>-Na F-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の溶融物中の分子状態 (C.A. 10974 h)

B.F.Yudin 外1名; Zh.Prikl.Khim.36(6), 1244-50 (1963)

1300° におけるクリオライトの化学量論的組成が, 次の2式を仮定して, 热力学

的に計算された。 $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \rightleftharpoons \text{NaAlF}_4 + 2\text{NaF}$ ,  $K_a = 7.64 \times 10^{-4}$ ,  
 $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \rightleftharpoons 3\text{NaF} + \text{AlF}_3$ ,  $K_a = 2.23 \times 10^{-5}$ 。これらの計算に基いて、溶融物の(モル分率)組成は、 $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  0.826,  $\text{NaAlF}_4$  0.044,  $\text{NaF}$  0.120, 及び  $\text{AlF}_3$  0.010と求められた。 $\text{AlF}_3-\text{NaF}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系の比較的多い成分は、 $\text{Na}^+$ ,  $(\text{AlO}^+)$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{AlF}_6^{4-}$ ,  $\text{AlF}_4^-$ ,  $\text{AlO}_2^-$ ,  $(\text{AlOF}_2^-)$ であつた。

(\*)

#### アルミニウムの製練におけるフラツクス反応の機構 (C.A. 13631 b)

A.Ya.Radin; Tr., Mosk. Aviats. Tekhnol. Inst. No. 56, 45-70 (1963)

Alと低Mg ( $\leq 1.5 - 20\%$ ) Al合金の製練に対して用いられる研究されたフラツクスは  $700 - 850^\circ$  という作業温度で少しだけ揮発する。それらはアルカリとアルカリ土類金属の塩化物と弗化物からなる。 (\*)

#### 鉄含有量の多いボーキサイトよりアルミナの二段抽出 (C.A. 14923)

W.F.Holbrook 外1名; U.S., Bur.Mines, Report. Invest. No. 6280, 20 pp. (1963)

オレゴン州産の鉄含有量の多い低品位のボーキサイトから二段抽出法によつて 100万 ton のアルミナを製造することが可能である。 $\text{SiO}_2$  含有量の多い鉱石から  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の大部分を抽出するには従来の一段抽出法よりも可能性がある。この抽出にはまず鉱石を焼して、あらかじめうすい苛性ソーダで抽出して活性な  $\text{SiO}_2$  を除去したのち、2段の抽出により  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を浸出する。

鉱石は  $\leq 15\% \text{SiO}_2$ ,  $35\% \text{Al}_2\text{O}_3$  および  $30\% \text{Fe}_2\text{O}_3$  のものを試験に供し、 80% 以上の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の抽出率を得た。

#### 煅焼による活性アルミナの吸湿能の回復 (C.A. 14924)

M.L.Vlodavets 外1名; Tr., Nauchn.-Issled. Inst. Sintetich. Spirtov i Organ. Produktov 1960 (2), 74-84

$\text{Al}_2\text{O}_3$  の活性を回復させるために炭水化物系ガスによる乾燥法について研究した。

(\*)

アルミニウムの帯状溶融精製法 (C.A. 14969)

H.G.Bratsberg 外2名; Rer.Sci.Instr.34(7), 777-8 (1963)

超高純度のAlを製造する帯状溶融精製法につき述べている。不純物は中性子活性化分析と分光分析により決定している。最も純度の高いAlは抵抗比で $R_{293\text{ K}}/R_{42\text{ K}} = 26,500$ であった。

アルミニウム基合金溶液の粘性 (C.A. 14985)

L.A.Koledov 外1名; Izv.Vysshikh Uchebn.Zavedenii, Chern.Met.6(9), 136-41 (1963)

アルミニウムにIn(4.08および7.68), Bi(1.28, 2.36および3.32), Sn( $\leq 3.44$ )およびSi( $\leq 15.15\%$ )添加した合金溶液の粘性を測定した。(\*)

ボーキサイト中におけるガリウムの平衡 (C.A. 15069)

V.N.Lavrenchuk 外1名; Dokl Akad Nauk SSSR 151(6), 1430-2 (1963)

ボーキサイト中の磁性部分および非磁性部分におけるカリウムの分布をしらべた。磁性部分は鉱石全体の10~25%で、この中に全カリウム量の35~50%を含んでいる。磁性部分で磁性の強いボーキサイトには全カリウム量の65%が含まれていた。このことはGaイオンがAlイオンに比して大きな易動度をもつことを示すものである。(\*)

B

大量の珪酸を含むボーキサイトからのアルミナ製造

(C.A. 11006 g P)

Smitomo Chemical Co.Ltd.; Japan. 18,156 ('62), Nov. 20, 1962

攪拌しながら, Na<sub>2</sub>Oの60~80%が分離するまで, NaAlO<sub>2</sub>の水溶液中に CO<sub>2</sub>ガスを吹き込むとき, Al(OH)<sub>3</sub>が得られる。濾過後焼成される。濾液中の

$\text{Na}_2\text{O}$ を100~150 g/l,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ を<20 g/lに調整の後, 濾液中の $\text{Na}_2\text{CO}_3$ の80~95%を焼くのに充分な $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を含む物質と高珪酸含有の低品位ボーキサイトを濾液に加える。加熱後,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ の焼成及び $\text{Al}_2\text{O}_3$ の抽出が同時に行われ, 従つて $\text{NaAlO}_2$ がつくられる。 (\*)

溶融塩中を通すことによる金属溶融物の洗浄 (C.A. 11077 a P)

Foseco International Ltd. (by Richard G Duckett);  
Brit. 935,191, Aug. 28, 1963

融けた $\text{Al}$ ,  $\text{Mg}$  及びそれらの合金を受器に注ぐことにより, それらの酸化物が除かれる。その受器中では注がれた金属又は合金から出来ている浴槽に溶融塩の層があり, 水平及び曲面の鋼板がその溶融塩中にあり, そのため金属の流れはその板上に落ちて溶融塩中に飛散される。塩の組成は浮遊した酸化物をぬらし, 包含し, 保持するようなものである。最終金属製品中の水素による欠孔は洗浄によつて減少される。

(\*)

### 3. アルカリ, アルカリ土

#### A

溶融アルカリ金属の熱容量 (C.A. 5859 h)

Yu.P.Os'minin; Inzh.-fiz.Zh., Akad.Nauk.Belorussk.  
SSR 6(4), 75-7 (1963)

熱力学的方法で $R_b$ ,  $C_s$  の熱容量を決定。同族の溶融金属の熱容量は 50~800°K の温度範囲で次の式から決定した。

$$C_p/C_{p\text{ Liq}} = \varphi(T/T_{\text{Liq}})$$

$C_p$ : 恒圧比熱,  $C_{p\text{ Liq}}$ =融点に於ける液体金属の比熱,  $\varphi(T/T_{\text{Liq}})$ は同族の金属に同じ函数。 $C_{p\text{ Liq}}$ の値はアメリカ原子力協会の出版から得た。

$C_s \ C_p = 251 \text{ J/kg/degree}$  (28.5°)     $R_b \ C_p = 385 \text{ J/kg/degree}$   
(39°)

### $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , $\text{K}_2\text{CO}_3$ 及び三元共晶の高温熱容量と関係性質

(C.A. 5860e)

J.Jang, E.Neuenschwander, and F.J.Kelly; Trans.Faraday Soc. 59, 841-5 (1963)

高温热量計で溶解熱は  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  10.7 kcal/mol,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  6.7 kcal/mol.

三元共晶 6.6 kcal/mol であつた。

三元共晶体の混和熱は -0.8 kcal/mol. 混和エントロピー 1.3 cal/deg.mol

三元共晶体の融点は 397°,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  は夫々 726°, 858°, 898°C であつた。

### アルカリ金属炭酸塩融液の密度と電気伝導度

#### II $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{Li}_2\text{CO}_3$ , および $\text{K}_2\text{CO}_3-\text{Li}_2\text{CO}_3$ 系

(C.A. 7023 e)

G.V.Vorob'ev, ほか2名; Tr.Inst.Elektrokhim., Akad.Nauk SSSR, Ural'sk.Filial 1961 [2] 115-20

CA 55, 19551e参照

溶融炭酸塩混合物  $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{Li}_2\text{CO}_3$  および  $\text{K}_2\text{CO}_3-\text{Li}_2\text{CO}_3$  の密度と電気伝導度を測定した。密度は温度の上昇とともに直線的に減少する。電導度は温度とともに直線的に増加する。 $\text{K}_2\text{CO}_3$  混合物に  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  を 40%まで加えた場合, 電導度は非常にゆるやかに増加する。この値以上になるとかなり急激に増加する。

$\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{Li}_2\text{CO}_3$  系では非常に小さい極小値が, そして  $\text{K}_2\text{CO}_3-\text{Li}_2\text{CO}_3$  系では非常に顕著な極小値が観察された。

### $\text{Rb}_2\text{SiO}_3-\text{SiO}_2$ 系の相図

(C.A. 7149 b)

Z.D.Alekseeva; Zh.Neorgan.Khim 8 (6) 1426-30 (1963)

$\text{Rb}_2\text{SiO}_3-\text{SiO}_2$  系の相平衡図を描いた。この系において生じた化合物  $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$  と  $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  を合成してつくり, それらの性質を調べた。この系を同種の他の系と比較した。

純レニウムとその化合物の製造法 (C.A. 7183g)

Marie Louise Jungfisch ほか1名; Rhenium, Papers Symp.,  
Chicago 1960 13-19

モリブデナイトを400~500°で脱硫すると500~600°でReが分離する。

第二段階で発生するガスを洗滌する。硫黄を含む溶液をイソアミルアルコールで処理するとパーゲニツク酸を生ずるが10% NH<sub>3</sub> 溶液で洗滌し、パーゲネートを沈殿させるためにKClを加える。

NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub> を水素炉で99.5~99.6% Reまで還元する。Kの含有量が0.02%以下の時にはRe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の蒸溜によってより純粋な金属が得られる。MOS<sub>2</sub> 中全Reの75%が回収される。

Li 融液中における同位元素の分離 (C.A. 8327f)

A.Klemm; Z.Naturforsch. 18a, 775-6 (1963)

溶融金属を微細口過板で加圧口過することによって同位元素の混合比を変えることができる。分離管はFe粉を充填した steel tube からなつており、分離管の温度は250°Cである。液体Liは水圧プレスで加圧口過される。Li<sup>b</sup>は7% enrichedされる。

溶融塩化物中におけるMgCl<sub>2</sub>とCaOの反応 (C.A. 8350d)

Kh.L.Strelets 他1名; Zh.Neorgan.Khim. 8(7), 1706-9  
(1963)

Ca<sup>45</sup>を用い、MgCl<sub>2</sub>+CaO ⇌ MgO+CaCl<sub>2</sub> の反応について、種々の塩化物中(700~800°C)で研究した。carnalliteに3%までCaOを添加するときは、等量のMgOとCaCl<sub>2</sub>を生じ、実際CaOはすべて反応していた。しかし、MgCl<sub>2</sub> 10, CaCl<sub>2</sub> 34, NaCl 50, KCl 16を含む電解質に1~3%のCaOを加えるときは、CaCl<sub>2</sub>の含有量は増加し、MgCl<sub>2</sub>のそれは減少した混合物が得られ、CaOは全部反応していた。MgCl<sub>2</sub>にCaOを添加したときは、<1μの微粒のMgOが形成した。これは溶融MgCl<sub>2</sub>およびCaCl<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oとの反応によって生成するものと全く同様のものであつた。CaCl<sub>2</sub>を含まぬ溶融MgCl<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oの反応においては粗MgO(20~30μ)を形成するが、このことはCaCl<sub>2</sub>を含有する溶

融物中のMgO量の増加は、CaCl<sub>2</sub>の加水分解によって生ずるCaOとMgCl<sub>2</sub>との反応によるとの仮説を支持する。

アンモニウム・カーナリツトの加熱による無水塩化マグネシウムの  
製造 (C.A. 8377 a)

V.A.Klementev 他1名; Tr.Vses.Nauch.-Issled.Alyumin.  
-Magnievyi Inst. 1963 (50), 56-65

NH<sub>4</sub>Cl · MgCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O → MgCl<sub>2</sub> + NH<sub>4</sub>Cl + 6 H<sub>2</sub>O の分解と脱水を 90 ~ 140°C, 流動床で行なつた。固相の加熱曲線及び化学分析の結果, カーナリツトは次の様な反応をすることが推測された。NH<sub>4</sub>Cl · MgCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O → NH<sub>4</sub>Cl · MgCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O + 4 H<sub>2</sub>O (at 90 - 140°C); NH<sub>4</sub>Cl · MgCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O → NH<sub>4</sub>Cl · MgCl<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O (at 145 - 180°C); NH<sub>4</sub>Cl · MgCl<sub>2</sub> → MgCl<sub>2</sub> + NH<sub>4</sub>Cl (at 180 - 340°C)。

金属Liの製造 (C.A. 8420 c)

P.S.Baker 他2名; U.S.At.Energy Comm. CF-53-4-185,  
12pp (1953) (Declassified 1959)

小量のisotopic Li 金属の製造法の研究をした。電解法の発展に加え, LiCl の金属Baによる熱化学的還元法も行なつた。金属は一度に 10~500g の量を製造し, 収率 60~70%, 純度 ~90% であつた。この金属に LiCl を加えて処理して精製し, 9.9% の純度にまで達した。到達純度は洗浄に用いる塩の量に支配される。熱還元法についてはバツチ法, 連続向流法の両法によつて高純度金属を製造, この方法を発展せしめた。

(From Nucl.Sci.Abstr.15 (12A), Abstr.No.15965 (1961))

高温におけるアルカリ金属の蒸気圧の測定装置 (C.A. 9354 b)

E.E.Shpil'rain and A.M.Zvereva; Inzh.-Fiz.Zh., Akad.  
Nauk Belorussk SSR 6, 74 ('63)

1800°Cまでのアルカリ金属の蒸気圧測定の実験法及び 900~1300°Cでの実験結果を Na について示している。この結果は Makansi (M., et al., CA. 49, 3599 c) のものと良い一致を見た。

アルカリ金属、アルカリ土金属のフッ化物とウラン化合物の混合系

(C.A. 10803 h)

Kurt Recker; Z.Krist. 118, 161-85 (1963)

調べられた系は、 $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ ,  $\text{LiF}-\text{Li}_2\text{UO}_4$ ,  $\text{KF}-\text{K}_2\text{UO}_4$ ,  $\text{NaF}-\text{UO}_2(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaF}-\text{UO}_2$  である。これらの混合結晶は、偏光顕微鏡の下で X 線及び分光光度測定により調べられた。多くの場合、中間成長の機構を推定することが出来た。

$\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  及び  $\text{KNO}_3$  の溶融熱とエントロピー (C.A. 10819d)

Paolo Franzosini 外1名; Ric.Sci., Rend.Sez.A 3 (4), 411-18 (1963)

$\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  の融解熱が融点測定によつて測られた。 $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  については補足的な熱量測定が行なわれた。融点測定の装置は以前に論じてある。(CA 57, 5360 b) モル数既知の他の塩が溶質として加えられた時、 $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  の融点降下が測定された。用いられた溶質は  $\text{Ag}$ ,  $\text{Tl}$ ,  $\text{Pb}$  及び  $\text{Sr}$  の各硝酸塩及び  $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$  の塩化物と  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  であつた。3種の硝酸塩に対する  $\Delta H_f$  と  $\Delta S_f$  は、 $\text{Li}$  6.39, 21.1;  $\text{Na}$  3.73, 6.4;  $\text{K}$  2.40 kcal/mol, 4.0 e.u. である。(\*)

$\text{NaAlO}_2$  と  $\text{KAlO}_2$  の反応

(C.A. 10978 c)

M.S. Beletskii 外3名; Tr., Vses.Nauchn.-Issled.Alyumin.-Magnievyi Inst. 1960 (46), 34-9

$\text{NaAlO}_2$  と  $\text{KAlO}_2$  の反応の熱的, X-線的及び結晶光学的研究は、低温で不安定な固溶体又は或る化合物をつくる可能性を示している。種々の混合物が 1350° に加熱され、研究された。

酸化マグネシウムの塩素化における溶融物組成、及びコードクスの影響

(C.A. 11005 e)

V.A. Klement'ev; Tr., Vses.Nauchn.-Issled.Alyumin.-Magnievyi Inst. 1962 (48), 79-86

$MgO$  の塩素化の速度は主に溶融物の粘度に関係がある。もし粘度が低ければ塩素化速度は速い。粘度はアルカリ土金属の塩化物の増加と共に増し、アルカリ金属の塩化物の減少と共に増す。55%以下の $MgO$ を含む溶融物に対しては、粉碎したコクスの存在は粘度を増加させるため、塩素化速度を低下させる。他方55%以上の $MgO$ を含む溶融物はより高い塩素化速度を持つ。塩素化速度は $CO$ と $CO_2$ の生成速度に関係している。

### 電子回折法による酸化リチウム、 $Li_2O$ (気体)の構造の研究

(C.A. 12259 f)

Alfred Buechler 他3名; J.Chem.Phys. 39 (9), 2299-2303  
(1963)

通常の Inghram - 型の分光計を使用し、電子回折法によって高温型の分極性を調べた。 $Li_2O$ 分子は無極性であるから $180^\circ$ に近い平衡角を有している、これは不均質電場による分子線の屈折がないことからも示される。Berkowitz, など(CA 53, 18614 e)によつて見出された $LiO$ は $Li_2O$ 固体と平衡にある蒸気中に少し存在していることが判つた。気体状モリブデン酸リチウム、 $Li_2MoO_4$ , が見出された。これは酸化 $Li$ と $Mo$ との $1150^\circ$ 以上での反応で容易に生成する。

### 沸化リチウムの揮発と熱加水分解

(C.A. 12385 d)

E.P.Ozhigov 他1名; Soobshch.Dal'nevost.Filiala Sibirsk.  
Otd.Akad.Nauk SSSR 1962 (15), 31-6.

$N$ ,  $O$ , 水蒸気、及び空気流中で $LiF$ を $1300^\circ$ まで加熱。 $LiF$ の認め得る揮発は $N$ ,  $O$ 、及び空気中では融点( $848^\circ$ )の近くから起り $1100-1200^\circ$ で強くなる。水蒸気中では $LiF$ の揮発は、表面における熱加水分解のために複雑となる。この熱加水分解は $450-500^\circ$ で起り揮発性の $LiOH$ を生ずる。このものの存在によつて初期の過程の機構が変化する。

### アルカリ土類-アルカリ土類金属ハロゲン化物系

#### VI アルカリ金属サブハロゲン化物の存在 (C.A. 13578 h)

H.H.Emons 他3名; Z.anorg.allgem.Chem. 323, 114-25 (1963)

cf CA. 58, 7417 f  $CaX_2-Ca$ ,  $SrX_2-Sr$ ,  $BaX_2-Ba$  ( $X=Cl, Br$  又は I)なる系の状態図( $500\sim 1200^\circ$ )を熱分析データーから作成した。その結果によれば $BaCl_2-Ba$ 系を除いたすべての系に金属 rich と塩 rich 相の間に広い miscibility gap を有することを認めた。溶融金属中の塩の低い溶解度は本質的には金属又は塩に無関係である。溶融塩中の金属のかなりの溶解度は金属又は

Xの原子番号とともに増加する。焼入した塩 rich 相のX線回析データー、化学分析、反磁性は固態又はSolidification temp の近くのliquids中に Subhalides MX の存在しないことを示す。ハロゲン化物MX<sub>2</sub>の溶融熱が溶解度データーを用いた金属溶解過程に関するいろんな仮定を用いた clausius-clapeyron 方程式によつて計算された。純粋塩に対して独立的に決定された値とのもつともよい一致はMn<sup>++</sup>(n=2-4) イオンの存在を仮定する場合に得られた。

#### 溶融NaとH<sub>2</sub>との反応

(C.A. 13590 a)

Gerard Naud 他2名; Compt.Rend. 257 (6), 1276-9 (1963)

150-250°において~150mm の圧力のもとでNaとH<sub>2</sub>との反応は温度による反応速度の変化から活性化エネルギーは 16.5 kcal/mole であることを示した。Naとおもりを含んだガラスのアンプルはガラスでカバーされた軟鋼から作られそれは 100cc の反応炉中におかれている。装置は真空にされアンプルはマグネットで活性化されたおもりによつて破られる。H<sub>2</sub>はテプラーポンプでポンプされ、圧力変化はマクロードゲージに従う。反応速度は与えられた温度で一定である。

(0.030-0.031 cc/cm<sup>2</sup>-hr. at 170°). 温度の変化とともに反応速度の log は絶対温度の逆数と比例する。活性化エネルギーを示すその直線の勾配は E = 4.576 × 3.6 = 16.5 kcal であり、0.6 kcal の精度を有する。240°においては log V は異常に高くそれは多分水素化物が分解はじめるからであろう。

#### マグネシウム酸化物の蒸発に関する研究

(C.A. 14603)

C.A. Alexander 外2名; J.Chem.Phys. 39 (11), 3057-60 (1963)

蒸発法によつてMgO上のMg 含有物の蒸気密度を測定した。MgOはキヤリヤガス中の水蒸気と反応してガス状のMg(OH)<sub>2</sub>を形成する。この反応の標準自由エネルギーは 1660-2010°K の範囲では  $\Delta G_f^{\circ} = -168.600 + 49.8 T \text{ cal/mole}$  となる。キヤリヤガス中の水蒸気を出来るだけ除去すれば、第2の蒸発反応が優先的におこる。この反応はMgOの昇華と一致する。これらのデータを第2法則により処理すると  $\Delta H_{298} = 142.5 + 3.3 \text{ kcal/mole}$ , ('Σ基準状態としてMgOとした) ガス状のMgOを基準状態としたとき  $\Sigma$  で示すが  $\Sigma$  と 'Σ とは非常によく似ている。MgOに対するD<sub>0</sub>の値は 93 kcal/mol となつた。

#### 塩化カルシウムの蒸気圧と蒸発の熱力学

(C.A. 14604)

D.L.Hildenbrand 外1名; J.Phys.Chem. 67 (10), 2231-2 (1963)

溶融状態のCaCl<sub>2</sub>の蒸気圧を 1110-1281°K の範囲で Effusion 法によつ

て決定し、最小二乗法により次式を得た。

$\log P(\text{atm}) = 6.339 - (13,568/T)$ , 第3法則により昇華熱は  $\Delta H_{298} = 73.3 \pm 0.1 \text{ kcal/mole}$  を得た。第2法則より蒸発熱は  $\Delta H_{1200} = 62.1 \text{ kcal/mole}$  となつた。熱容量および分子常数から、第2法則より  $\text{CaCl}_2$  の昇華熱は  $\Delta H_{298} = 73.7 \text{ kcal/mole}$  となつた。

第2法則ならびに第3法則より求めた値が一致していることは  $\text{CaCl}_2(g)$  の单一の分子常数を選ぶことが適当であることを示している。自由エネルギー式を  $2000^\circ\text{K}$  以上に外挿すれば、 $\text{CaCl}_2$  の沸点に対して  $2280 \pm 80^\circ\text{K}$  を得る。

### マグネシウム-塩化マグネシウム系のクロノポテンショメトリーによる研究 (C.A. 14635)

J.D.Van Norman 外1名; J.Phys.Chem.67(11), 2460-2 (1963)

$750^\circ\text{C}$  の溶融  $\text{MgCl}_2$  中に浸漬した  $\text{Mg-Pb}$  合金中の  $\text{Mg}$  が如何に溶出するかを陽極クロノポテンショメトリーによりしらべた。溶出した  $\text{Mg}$  の相対量をこの合金中の  $\text{Mg}$  の活量の函数として決定した。質量作用の法則により、 $\text{Mg}$  の溶解度と  $a_{\text{Mg}}$  との関係は、反応生成物として  $\text{Mg}_2^{2+}$  では直線関係を、 $\text{Mg}^+$  では双曲線的関係を示す。 $\text{Mg-MgCl}_2$  系では腐食性がつよいので  $\text{Ta}$  や  $\text{Mo}$  のような不活性な容器を用いた。クロノポテンショメトリーの基礎式は  $i\tau^{1/2} = nF\pi^{1/2}D^{1/2}C/2$  で所定の  $\text{Mg}$  活量では  $i\tau^{1/2}$  は  $i$  によつて変化しない。これは解析手段としての有用性を示すものである。 $\text{Mg}_2^{2+}$  の拡散係数は  $5.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$  ( $750^\circ\text{C}$ ) であつた。

### KCl-NaCl-CaCl<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub> (KCl : NaCl = 8 : 1 で一定) 系における二三の化合物の溶融性、密度および粘度 (C.A. 14636)

A.A.Maurits; Tr., Vses.Nauchn.Issled.Alyumin-Magniev. Inst. 1962 (48), 140-51

KCl-NaCl-CaCl<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub> 系溶融塩の結晶化開始温度を冷却曲線により決定; 流体静力学的重量測定法により密度を、球体の回転振動減衰法により粘度を夫々測定した。組成と諸性質との曲線から KCl-CaCl<sub>2</sub> および KCl-MgCl<sub>2</sub> なる化学結合の存在がみとめられた。結晶化により晶出するものは、上の二つの外に、MgCl<sub>2</sub>、KCl、Na および K の塩化物の固溶体ならびに種々の組成の固溶体の 6 つものであることが判つた。この研究は溶融した Ti スラッグに Cl<sub>2</sub> を反応させて TiCl<sub>4</sub> を製造する研究に関連して行なわれたものである。

### 液体 Mg-Tl 溶液の熱力学的性質 (C.A. 14654)

J.Terpilowski 外1名; Bull.Acad.Polon.Sci.Ser.Sci.Chim.

11,317-20 (1963)

Mg (S) || (0.6LiBr + 0.4KBr) + 0.05 MgBr<sub>2</sub> || Mg-Tl (l) なる電池の起電力を 673~920 Kにおいて Mg 原子率 (N) が 0.03~0.90 の範囲の溶液について測定した。 (CA 52,7823a; 59,7028f) 923°Kにおける  $\Delta F$ ,  $\Delta S$  および  $\Delta H$  を算出した。混合エンタルピーの最大値は -1960 cal/g·atom で 0.586 NMg の場合である。

#### マグネシウムの電解

(C.A. 14898)

K.D.Muzhzhavlev 外2名; Tsvetn.Metal.36(4), 55-61 (1963)

種々のMg 電解浴の物理化学的性質を測定し, Mg 電解のパイロットテストの結果をのべている。最良の電解浴は Na-K型で, MgCl<sub>2</sub> 10~15, KC120~55, NaCl 30~60, BaCl<sub>2</sub> 又は CaCl<sub>2</sub> 0~10%である。これらの浴は金属と陽極泥との分離に好都合な粘性と密度を有し, また MgO の塩化速度も早く, かつ比較的加水分解の傾向も少ない。陽極泥の生成は 0.03~0.04 kg/kg ·Mg に減少した。陽極泥は 34~46 日の間隔で除去した。電流効率は 85.1~87.8% であつた。

## B

#### Na アマルガムより Na 金属を作るための電解液 (C.A. 10992 eP)

Shiro Yoshizawa 外2名; Japan.5 ('63), Jan.9

NaOH 50, NaI 35, NaCN 15% の溶融混合物を入れた電解槽に, 0.3~0.4% の Na アマルガムが加えられる。30 r.p.m. で回転する陽極を用いて, 180 amp., 2.3 V の電流が電流密度 30 amp/dm<sup>2</sup> で流された。そして, 0.5% の Hg を含む Na が得られた。電流効率は 85% である。

#### アルカリ金属のフッ化物から塩化物への転換 (C.A. 10994 aP)

Howard M.Dess 外1名; Brit. 934,093, Aug. 14, 1963

この方法は Ti, Zr, Hf, V, Cb, Ta, Cr, Mo 及び W を精練する溶融塩電解プロセスにおいて用いられる電解質を再生するのに使われた。このプロセスにおいて, フッ素の增加は溶融物の粘度を増し, より高い温度を必要とし, より多くの抗力と腐食及び操業上の困難をもたらす。Ar 署圏気中で, 810~1000°の溶融 NaCl 電解質中の K<sub>2</sub>TaF<sub>7</sub> に無水塩酸が加えられ, 続いて 0.25~1 l/min で陽極に導かれる。発生した HF は順環され, 他方陰極の Ta は連続的に製造された。HCl の効率は 80% であつた。

## 4. Be, Ti, Zr, Hf

### A

ZrF<sub>4</sub>の蒸気圧 (C.A. 5799 b)

P.A.Akishin, V.I.Belousov and L.N.Sidorov; Zh.Neorg. Khim. 8 (6), 1520-2 (1963)

ZrF<sub>4</sub>の蒸気圧を質量分析法的に測定し,  $\log P = 13.5571 - 12430/T$  (T: 681-913 °K), 昇華熱  $56.9 \pm 0.2 \text{ Kcal/mole}$  であつた。

ZrO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の1000-1700°の電気伝導度 (C.A. 5892 e)

Anne Marie Anthony; Compt.Rend. 256 (24), 5130-2 (1963) Cf.CA 59, 96 h

5-33% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>の実験を行い, 伝導の機構は圧縮混合物の組成に関係なく, 電気伝導度は圧縮混合物の化学組成によつて存在する欠陥組織に関係した。

融解塩中でのチタンの電気化学的溶解のポルトアンペロメトリックな特性 (C.A. 6031 g)

E.B.Gitman; Ukr.Khim.Zh. 28 (9), 1116-17 (1962)  
(in Russian)

融解したLiCl-KCl共融物, LiCl, 1:1モル比のNaCl-KCl, およびNaCl中でのTiの陽極的溶解したところ, 分解電位は 440 °C, 625 °C, 700 °C および 800 °Cにおいて 2.08, 2.02, 1.98 および 1.66 V であつた。この値はこれらの電解浴中での TiCl<sub>2</sub> の分解電位の計算値にきわめて近い。したがつて, TiCl<sub>2</sub> が電解の初期生成物と考えられる。

フツ化チタンナトリウム含有浴からのチタンの電着 (C.A. 6031 g)

Kaoru Aotani ; Kogyo Kagaku Zasshi 66, 3-5 (1963)

$\text{Na}_2\text{TiF}_6$  を含有する融解塩浴から次のような条件で金属 Ti を電析した。この Ti は分光化学的に純粋であり、針状の結晶をしている。

条件  $\text{Na}_2\text{TiF}_6$  10-40 %,  $\text{KCl}$  0-40 %,  $\text{NaCl}$  30-90 %,

浴温  $800^{\circ}\text{C}$ , 電圧  $2-3\text{ V}$ , 電流密度  $40-160\text{ A/dm}^2$ 。

チタン、シリコニウム、タンタルの耐食性 (C.A. 6101 c)

J.P.A.Wortley ; Corrosion Prevent. Control 10 (4), 21-6 (1963)

Ti, Zr, および Ta の耐食性を解説し、これらの金属の工業的応用例をあげている。

$600 \sim 700^{\circ}\text{C}$  に加熱した  $\text{CO}_2$  中でのペリリウムの酸化

(C.A. 6102 g)

I.A.Menzies ; Corrosion Sci. 3 (1), 35-49 (1963)

$600-700^{\circ}\text{C}$ , 壓力  $300\text{ lb/in}^2$  の  $\text{CO}_2$  中で、水蒸気量が 30あるいは 300 ppm の場合につき Be の酸化を観察した。試料 Be は Brush Beryllium Co. の板状のものと、類似の材質で加熱押出し成型した円板、および加熱押出した Pechiney の円板である。酸化過程は次の 3 段階にわかれる。1) 薄膜の生成、2) 不均一被膜の増厚、3) 局部的な侵入。(\*)

四塩化チタンと酸素との反応による酸化チタンの製造

(C.A. 7137 b)

B.N.Melent'ev ほか 2 名 ; Titan i Ego Splavy, Akad Nauk SSSR. Inst. Met 1962 (8) 114-8

研究室的な実験によりピグメント性を有する  $\text{TiO}_2$  を得ることの可能性および Cl 含有量の多いガスを用いることの可能性が示された。 $\text{TiO}_2$  粒子の分散性は  $\text{TiO}_2$  粒子が高温域に保持される時間に大いに関係する。

珪沸酸塩によるペリルからのペリリウムの抽出 (C.A. 7186 c)

B.F.Greenfieldほか4名; At.Energy Res.Estab (Gt.Brit.),  
Rept.AERER 4182, 21 pp. (1963)

抽出反応装置について述べる。抽出されるペリリウムの量に対する  $\text{SiF}_4$  の圧力の影響を調べた結果、 $\text{SiF}_4$  圧対時間曲線は物質量、加熱時間、温度が変化したときにも、同一の一般式に従うことが判明した。反応は最初迅速に進み、 $\text{SiF}_4$  が最大になるとき、ペリリウムの 60 % が抽出される。その点から反応速度は低下し、抽出量 100 % に近づく。

四塩化チタンのナトリウムによる還元 (C.A. 7205 d)

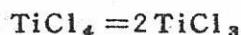
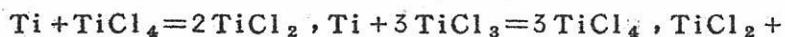
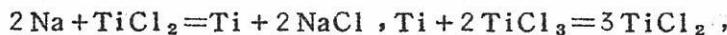
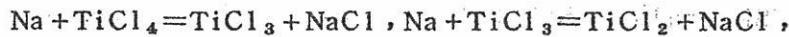
V.D.Savinほか1名; Izv.Akad.Nauk SSSR,Otd.Tekhn.Nauk,  
Met.i Gorn.Delo 1963 [3] 98-109

$\text{TiCl}_4$  の Na による還元反応 ( $4 \text{Na} + \text{TiCl}_4 = \text{Ti} + 4 \text{NaCl}$ ) は複雑で、反応には金属 Na、種々の原子価をもつ塩化チタンおよびこれらの物質の  $\text{NaCl}$  中への溶体が参加する。還元反応過程は用いた還元剤や温度によって変化する。反応過程の初期には 40 % 以下の Na を用いたとき、温度に無関係に自己触媒反応が支配的であつて、反応速度の増加と活性化エネルギーの減少を伴なう。多量の Na を用いた場合には拡散過程が支配的となり、反応速度は減少し、活性化エネルギーは増加する。800 °以下の温度では  $\text{NaCl}$  は固態で、 $\text{TiCl}_4$  の Na による還元が行なわれ、固態生成物を生ずる。

800 °以上では融液中の反応が反応機構を支配しないという条件のもとで反応が開始される。

還元剤の 50 % が消費された後はじめて、( $\text{NaCl}$  が十分に存在すれば) 融液中の反応が支配的となる。

生成した金属チタンは低級塩化物になり、ついで Na によって還元され金属チタンになる。



このチタンの変化回路は Na による還元反応過程の特長であつて、Mg で還元して得られたものより均一性のすぐれた金属が得られる。

### ZrC および TaC の高温構造 (C.A. 7223 a)

Peter T.B.Shaffer ; J.Am.Ceram.Soc 46 177-9 (1963)

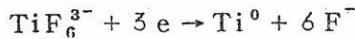
ZrC と TaC には高温度において可逆的に転移する構造が存在するということの直接的な証拠を示す。

これらの高温転移現象は光の放射、電気抵抗、密度が急激に減少することによって示される。

### 溶融弐化物中における TiO<sub>2</sub> の電解機構 (C.A. 8359 h)

A.A.Kazain ; Titan i Ego Splavy, Akad.Nauk SSSR., Inst. Met., 1962 (8), 207-13

溶融塩中の TiO<sub>2</sub> が高濃度の時は、陰極電位は 0.4 ~ 0.7 V で、陰極析出物は TiO<sub>2</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であつて、電気化学的還元は行なわれなかつた。TiO<sub>2</sub> 濃度が低い場合は、次の反応によつて金属 Ti が析出した。 $K_2TiF_6 \rightleftharpoons 2K^+ + TiF_6^{2-}$ ;  $NaCl \rightleftharpoons Na^+ + Cl^-$ ;  $Na^+ + e \rightarrow Na^0$ ;  $TiF_6^{2-} + Na^0 \rightarrow TiF_6^{3-} + Na^+$ ;  $TiF_6^{3-}$  ( $K_2NaTiF_6$ ) の增加とともに陰極電位は低くなり  $Na^0$  の析出は止み、 $TiF_6^{2-}$  の電気化学的還元は促進された ( $TiF_6^{2-} + e \rightarrow TiF_6^{3-}$ ) 陰極における  $TiF_6^{3-}$  の増加につれて、陰極電位は  $TiF_6^{3-}$  の放電を始める電位に達し、金属 Ti の生成が起る。



### 弐化物 - 塩化物混合溶融塩中における Hf の平衡電位

(C.A. 8360 d)

V.E.Komarov 他 1 名 ; Tr.Inst.Elektrokhim., Akad.Nauk SSSR, Ural'sk Filial 1961 (2), 19-22; Cf.CA. 59, 1283 h

0.99 wt. % Hf 及び 3 ~ 35 % NaF を含む NaCl - KC1 溶融塩中の Hf の平衡電位 E を、塩素電極を照合電極として 700 ~ 900 ° で測定した。実験値は次式によ

つてまとめられた。 $E = -3.94 + 9.3 \times 10^{-4} T + (1.984/4) \times 10^{-4} T \log ([HfF_6^{4-}] / [F^-]^6)$  volt. HfF<sub>6</sub><sup>4-</sup> の instability Coeff.  
K = ([Hf<sup>4+</sup>] [F<sup>-</sup>]<sup>6</sup> / [HfF<sub>6</sub><sup>4-</sup>]) は log K = 62 - (26000/T) の形で示すことができた。

(From Ret. Zh. Khim. 1963, Abstr. №2 B 534)

### 溶融 titanomagnetite からのスラグの処理による TiO<sub>2</sub> の製造

(C.A. 8376 g)

F.Ya Irkov 他1名; Titan i Ego Splavy, Akad. Nauk SSSR,  
Inst. Met. 1962 (8), 119-23

Ti poor slag (titanomagnetite agglomerate の溶融によつて得る) を HCl 及び H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (d 1.176) で処理することによつて, Ti 濃縮物を得た。この濃縮物を solid-phase method (solid concentrate + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (d 1.84) + 6% Fe of total concentrate wt.) で処理し, 顔料用 TiO<sub>2</sub> が製造された。

### 起電力測定法による金属と融解塩との間の平衡に関する研究, Be

(C.A. 9398 b)

M.V. Smirnov and Corp.; Tr. Inst. Elektrokhim., Akad. Nauk SSSR, Ural'sk. Filial 1962, 3

Be と LiCl, LiCl-KCl, KCl, CsCl との間の平衡を e.m.f の測定より論じている。標準電極電位  $E_{Be/Be^+}^0$ ,  $E_{Be/Be^{2+}}^0$ ,  $E_{Be^+/Be^{+2}}^0$  と温度との関係が明らかにされ,  $Be^{2+}_{(melt)} + Be \rightleftharpoons 2 Be^+_{(melt)}$  なる反応の平衡定数が求められた。アルカリ金属イオンの半径が増大するに従つて, Be の Be<sup>+2</sup> に関する電極電位及び Be<sup>+</sup>/Be<sup>+2</sup> の酸化還元電位はより負へと移行し, 反応の平衡は 2 個の Be の形成の方向へと進む。

### 融解塩中への Zr, Hf の陽極溶解 (C.A. 9591 f)

V.E. Komarov. and Corp.; Tr. Inst. Elektrokhim., Akad. Nauk SSSR. Ural'sk. Filial 1962, 25

融解塩としては  $\text{NaCl}-\text{KCl}$  が 700, 800, 900 °C で, 又  $\text{NaCl}-\text{KCl} + 1\% \text{NaF}$ ,  $\text{NaCl}-\text{KCl} + 10\% \text{NaF}$  が 800 で各々使用された。陽極電流密度は  $10^{-5} \sim 6 \text{ amp/cm}^2$ 。陽極分極は 0.3 ~ 0.4 V (塩化物融体), および 0.7 ~ 0.9 V (塩化物-フッ化物混合融体, フッ化物の含有量にも依存して) の範囲内で変化させた。フッソイオンは  $\text{Zr}, \text{Hf}$  電極の電位をより負の値にし, 金属の腐蝕の拡散電流を増加させた。

#### 融解ハロゲン化物中での U から Zr の電解分離 (C.A. 9592 b)

I.F.Nichkov and Corps : Tr.Ural'sk Politekhn.Inst.

1962, 18

Mo 陰極上に Zr の電着の可能性に関する実験を行つた。電解槽として硬いガラスを使用し, 槽内にアスペスト膜をおいて陰極側と陽極側の液とを分離し, 実験温度は 600 ~ 700 ° であった。電流密度が小さい場合には陰極過程はさして分極もなしに行われた。

U, Zr を含んだ融体の電解の初期では, 電極電位を Zr の分解電位に置き, 時間が経過し, Zr の濃度が減少してくると電極電位は U の分解電位へと移行していく。

(\*)

#### 等モル $\text{NaCl}-\text{KCl}$ 共融体中での $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{+4}$ の酸化還元電位および $3\text{Ti}^{+4} + \text{Ti} \rightleftharpoons 4\text{Ti}^{+}$ なる反応の平衡定数 (C.A. 9599 b)

N.A.Loginov and Corp : Tr.Inst.Elektrochim., Akad. Nauk. SSSR, Ural'sk. Filial 1962, 17

測定は密封石英セル内で 750 ~ 889 ° で行われた。既知量の  $\text{TiCl}_3$  と  $\text{TiCl}_4$  を含む  $\text{NaCl}-\text{KCl}$  融体についての塩素電極に対する酸化還元電位の温度との関係式は  $E_{\text{Ti}^{+3}/\text{Ti}^{+4}}^0 = -1.473 + 5.86 \times 10^{-4} T \pm 0.007 \text{ V}$ 。 $E_{\text{Ti}^{+2}/\text{Ti}^{+4}}^0$  と  $E_{\text{Ti}^{+3}/\text{Ti}^{+4}}$  の値から  $E_{\text{Ti}^{+2}/\text{Ti}^{+4}}^0$  と  $E_{\text{Ti}^{+2}/\text{Ti}^{+4}}^0$ , および反応  $3\text{Ti}^{+4} + \text{Ti} \rightleftharpoons 4\text{Ti}^{+3}$ ,  $\text{Ti}^{+4} + \text{Ti} \rightleftharpoons 2\text{Ti}^{+2}$  の平衡定数が求められた。飽和  $\text{TiCl}_4$  の蒸気圧に関する式が濃度と温度に対して求められた。

高純度炭化ペリリウムの製造 (C.A. 11005 f)

J.G.Theodore 外3名 ; U.S.At.Energy Comm. NYO-1111 ,  
20 pp (1952) (Declassified 1960)

Be と黒鉛粉末の 1000°における反応を用いて純粋な Be<sub>2</sub>C を作るプロセスが述べてある。化学量論、反応温度、Be 粉末の粒子径及び装置構成物質等の変数の影響が論じられている。

チタン精錬のための電解質製造 (C.A. 11013 c)

V.J.Jopienko ; Tr., Vses.Nauchn.-Issled.Alyumin-Magnievyi Inst. 1960 (46), 159-66

Ti 金属のスクラップが、Ti 金属精錬のための溶融塩電解質中で TiCl<sub>4</sub> を TiCl<sub>2</sub> に還元するために用いられた。TiCl<sub>3</sub> も 800-50°で急速に TiCl<sub>2</sub> にかえられ、一定の平衡が TiCl<sub>3</sub> と TiCl<sub>2</sub> の間に出来た。かくして最初の電解質中の二価と三価の Ti の比は精錬過程の効率に対して重要ではない。二価の Ti が高濃度で得られるため、従来より容量の小さい装置が用いられるか、或いは同容量の装置を用いてより高い収量を得ることが出来る。

電気炉の熱収支とチタンを含むスラグの塩素化に用いられた濃縮系

(C.A. 11047 a)

N.V.Galitskii ; Tr., Vses.Nauchn.-Issled.Alyumin-Magnievyi Inst. 1962 (48), 132-9

炉の熱収支の細かい計算は濃縮系のそれとよく一致する。塩素化は外部からの加熱なしに起り、電気エネルギーは周囲への熱損失をつぐなうのに充分である。作られた塩化物は、反応領域で発生した熱の 72.5 % を運び出す。

電気炉中のチタンを含むスラグの塩素化最高温度

(C.A. 11047 h)

N.V.Galitskii ; Tr., Vses.Nauchn.-Issled. Alyumin-Magnievyi Inst. 1962 (48), 120-31

TiO<sub>2</sub> 61.0, FeO 3.4, SiO<sub>2</sub> 4.1, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4.2, CaO 2.18, MgO 6.0,

MnO 1.18 % を含む Ti スラグの塩素化の最高温度が通常の熱力学的方法によつてきめられた。酸化物の酸素が CO<sub>2</sub> となるような純塩素を用いた断熱的塩素化の場合、最高温度は 1530 ° であり、酸素が CO になる時には、770 ° になる。CO : CO<sub>2</sub> の比が 9 : 1 の場合には、890 ° である。プラント製品で Cl が炉の底部で 800 ° まで予熱された時は 1170 ° である。75 % Cl を用いる場合には最高温度は 140 ° だけ増加するが用いられた耐火物の熱安定度をこえることはない。

#### 融液から晶出する際のチタン酸カリとバナジン酸カリの反応

(C.A. 12242 e)

T.G. Golovanova ; Materialy 3-ei (Tret'ei) Nauchn.

Konf. Aspirantov Sb. 1961, 213-17

K<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> 系の研究に visual-polythermal 法が使用された。8 個の不変点、4 個の共融点 (E)、及び 4 個の転移点 (P) が見出された。(特異点、% TiO<sub>2</sub>、% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、及び残りは K<sub>2</sub>O、温度) : E<sub>1</sub> 52.5, 1.2, 784 °; E<sub>2</sub> 50, 1.5, 795; E<sub>3</sub> 0.7, 48.5, 405; E<sub>4</sub> 0.5, 60.5, 360; P<sub>1</sub> 63, 0.5, 860; P<sub>2</sub> 56.5, 0.5, 945; P<sub>3</sub> 8, 59, 740; P<sub>4</sub> 4, 38, 665

初相域は TiO<sub>2</sub> 及びオルトバナジン酸 K が大部分を占めている。他のバナジン酸塩、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 及びチタン酸塩は組成三角形のそれぞれの隅の方へ圧縮されている。バナジン酸塩が存在すると、チタン酸塩は、より酸性型へ移行する。一方バナジン酸塩の方はオルトバナジン酸塩などのよりアルカリ性のものに移行する。二成分系の液相線上の三成分相は必ずしも両側成分の化合物とは限らぬと云う Dombrovskii の見解が、K<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>-2KVO<sub>3</sub> 系の例で確められた。

(Ref. Zh., Met. 1963, Abstr. № 5 A 30 より)

#### 4 塩化チタンへの塩化アルミ及び鉄の溶解度 (C.A. 12385 c)

N.K. Druzhinina 他 1 名 ; Tr. Vses. Nauchn. - Issled.

Alyumin.-Magnievyi Inst. 1960 (46), 122-6

TiCl<sub>4</sub> への AlCl<sub>3</sub> と FeCl<sub>3</sub> の溶解度 (単独、同時工業的な TiCl<sub>4</sub> の場合に起るよう各種の不純物が共存するとき) を 55-150 ° で決定。特別な方法で塩化物の飽和溶液を作つた。AlCl<sub>3</sub> 単独の場合の溶解度は 55 ° の 0.15 % から 150 ° の

7.15 % へと増大する,  $\text{FeCl}_3$  共存のときは同様条件下で約 0.13 と 5.5 % となる。 $\text{FeCl}_3$  の溶解度は 60 ° の 0.003 % から 150 ° の 0.05 % に増加する。 $\text{AlCl}_3$  共存のときは 0.02 から 0.56 % となる。

酸素塩化 V,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{C}_6\text{Cl}_6$  及び  $\text{AcOCl}$  が約 0.1 % 存在しても  $\text{FeCl}_3$  と  $\text{AlCl}_3$  の溶解度は変化しない。

### 溶融塩化物中で 4 塩化チタンの電解の際の陰極過程の研究

(C.A. 12397 c)

A.I. Ivanov 他 1 名; Titan i Ego Splavy, Akad. Nauk SSSR, Inst. Met. 1962 (8), 220-6.

$\text{TiCl}_4$  の電解反応は  $\text{TiCl}_4 \rightarrow \text{Ti} + 2 \text{Cl}_2$  で, Ti が陽極に,  $\text{Cl}_2$  が陰極に析出する。陰極と  $\text{Cl}$  照合電極間の電圧降下は少なく,  $\text{Cl}_2$  の損失の原因は, 電解質内で陰極表面で陽極生成物と二次的に反応することである。陰極の効率が  $\text{TiCl}_4$  の量, 温度, 陰極電流密度によって変ることが上記の機構の証明となる。

陰極効果を減らすためには（これは陰極電圧と陰極電流密度に作用される）, 電解質中に多量の  $\text{TiO}_2$  が存在する条件下では低電圧と高電流密度を維持する必要がある。

### 硝酸溶液から Zr と Hf の抽出に関する弗化物と塩化物の影響

(C.A. 13394 a)

G.A. Yagodin 他 4 名; Zh. Neorgan. Khim. 8 (8), 1973-9 (1963)

O-Xylene 中の 60 %  $\text{Bu}_3\text{PO}_4$  をもつた 6  $\text{NHNO}_3$  からの  $\text{F}^-$  の抽出における有機相中の  $\text{F}^-$  量  $[\text{F}]_{\text{org}}$  は水溶液相中の  $\text{F}^-$  濃度  $[\text{F}]_{\text{aq}}$  とともに単調に増加する。35, 20, 9.9 g  $\text{Zr}/\ell$  なる溶液では  $[\text{F}]_{\text{org}}$  対  $[\text{F}]_{\text{aq}} / [\text{Zr}]_{\text{aq}}$  のプロットの最大値は  $[\text{F}]_{\text{aq}} / [\text{Zr}]_{\text{aq}} = 1$  で得られそれは  $\text{ZrF}^{++}$  なる錯塩に相当する。すべての Zr 錯塩の分酸係数 K は一定であり他の成分の存在には関係なく  $[\text{Zr}]_{\text{org}} = ([\text{Zr}^{4+}]_{\text{aq}} K_1 + [\text{ZrF}^{++}]_{\text{aq}} K_2 + [\text{ZrF}_2^{++}]_{\text{aq}} K_3)$  となる。 $K_1, K_2, K_3$  の計算値はそれぞれ 1.15, 2.08, 0.82 である。同様の結果が O-Xylene 中の diisoamyl methylphosphate の 20 vol % で抽出する場合に得られる  $[\text{F}]_{\text{aq}} / [\text{Zr}]_{\text{aq}} = 1$  なる場合の有機相の酸度は 0.762 N である。それは

0.297 M Zr と 1.04 N NO<sub>3</sub><sup>-</sup> を含むから抽出組成は Zr : F : NO<sub>3</sub> = 1 : 1 : 1 である。Hf の抽出においては最大値は [F] / [Zr] = 1.5 で得られる。抽出組成は Zr : Cl = 1 : 2 からなる HCl 溶液から抽出される。よりよい抽出は混酸から得られる。

#### KC1, NaCl の溶融等モル混合物中の Zr の陽極溶解について

(C.A. 13398 d)

I.M. Sheiko 他2名; Ukr. Khim. Zh. 29, (7), 722-6 (1963)  
(in Russian)

700-20°において、NaCl-KC1 混合物中で Zr は 0.05-0.1 amp/cm<sup>2</sup> の陽極電流密度では Zr<sup>++</sup> として、2 amp/cm<sup>2</sup> 以上では Zr<sup>4+</sup> として溶解する。しかし乍ら Zr<sup>++</sup> はその溶液細かく分けた表面でだけ Zr と Zr<sup>++</sup> は同じである。

#### tributyl phosphate による微量の Hf の抽出に対する適正条件の決定 (C.A. 13398 h)

L.N. Komisarova 他5名; Zavodsk. Lab. 29 (1) 65-8 (1963)  
抽出過程に適した数学に関する研究について述べている。Hf の分配係数を硝酸水溶液から O-Xylene 中の tributyl phosphate による Hf の微量を抽出するための改良のパラメーターとして用いられた。ゆつくりとした上昇法を用いる場合に 4' orders だけ分配係数を増加することができる。(\*)

#### チタニウムの 2, 3, 4, 臭化物と Rb, Ce の臭化物の反応

(C.A. 13591 f)

S.A. Shchukarev 他2名; Zh. Neorgan. Khim. 8 (8) 1933-7 (1963)

TiBr<sub>x</sub> の RbBr と CsBr との反応によって生成された複塩の組成を決定するために TiBr<sub>x</sub>-Rb(Cs)Br 二元系の組成状態図を決定することが必要である。その系は m.pt がそれぞれ 672 と 720° の化合物 Rb<sub>2</sub>TiBr<sub>6</sub> と Cs<sub>2</sub>TiBr<sub>6</sub> を含んだ 35-6 モル% TiBr<sub>3</sub> までと m.pt が 636 と 608° の ≤ 3% TiBr<sub>4</sub> 含んだ共晶が決定されている。RbBr-TiBr<sub>3</sub> と CsBr-TiBr<sub>3</sub> なる系において

つぎのような部分が存在する。それぞれ m.pt が 664, 670, 647, 697° の  
 $\text{Rb}_3\text{TiBr}_6$ ,  $\text{Cs}_3\text{TiBr}_6$ ,  $\text{Rb}_3\text{Ti}_2\text{Br}_9$ ,  $\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{Br}_9$  第 1 番目の系における共晶は m.pt. 604, 617, 576° で 10.35~35, 50% の  $\text{TiBr}_3$  を含み第 2 番目の系においては m.pt 584, 658 と 593° の 10.27~28, 25%  $\text{TiBr}_3$  である。 $\text{RbBr}-\text{TiBr}_2$  と  $\text{CrBr}-\text{TiBr}_2$  なる系においてはそれぞれの m.pt が 804 と 885° なる  $\text{RbTiBr}_3$  と  $\text{CsTiBr}_3$  なる化合物が生成される。第 1 番目の共晶は m.pt が 578 と 758° で 20 と 65%  $\text{TiB}_2$  を含む第 2 番目の系で m.pt が 580 と 843° で 12.5 と 65%  $\text{TiBr}_2$  を含む。

#### $\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2-\text{TiO}-\text{TiO}_2$ 系 (C.A. 14636)

M.S.Model, 外 2 名; Titan i ego Splavy, Akad.Nauk SSSR,  
Inst.Met. 1963, (9), 278-280

$\text{CaO}$  21%,  $\text{TiO}_2$  79% を含む溶融スラグを各種の段階に還元した試料を光学および X 線によりしらべた。 $\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2$  (perovskite) はすべての還元段階で存在し、低級 Ti 酸化物は還元段階の変化に従つて規則的にその組成が変化する。 $\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2-\text{TiO}-\text{TiO}_2$  の三元系を鉱物学的データおよび X 線データによつて得た。

#### 溶融塩による Ti の電解精製 (C.A. 14898)

V.A.Sukhodskii 外 1 名; Tr., Vses.Nauchn.-Issled.Alyumin.  
-Magnievyi Inst. 1960 (46), 146-58

スポンジ, 粉末あるいはスクラップの形で廃却される不能な Ti を電解精製する方法について実験室的に研究した。300~800° で  $\text{AlCl}_3$ , アルカリあるいはアルカリ土金属の塩化物などを添加した種々の溶融塩を用いて実験した。電槽の雰囲気は乾燥した精製アルゴン気流で外圧に対し 10mm 正圧に保つた。電流密度は陰極 0.5~5.0 A/cm<sup>2</sup>, 陽極 0.2~0.3 A/cm<sup>2</sup> 陰極析出物は溶融浴を室温まで冷却してから採取した。最良の結果は:  $\text{KC}1+\text{NaCl}$  (1:1 重量比) で 800°C 陰極電流密度 3 A/cm<sup>2</sup>, 陽極電流密度 0.2~0.5 A/cm<sup>2</sup>, Ti 濃度は金属として 1.0% 以上で, 陰極には 0.8 g/A.hr で精製 Ti 1 kg 4.0 kw-hr であつた。\*

## B

### 3 塩化チタン (C.A. 6052 d P)

Toho Titanium Co.Ltd. ; Japan 7509 ('61)

Ti と  $TiCl_4$  から純  $TiCl_3$  を調製した。空気の存在しない容器中で  $700^{\circ}C$  以上の温度で、Ti をガス状  $TiCl_4$  で処理し、ガス状あるいは液状の  $TiCl_2$  を得る。 $TiCl_2$  は連続的に次の空気のない容器に導入し、ガス状  $TiCl_4$  と  $300^{\circ}C$  で反応させる。98% 以上の純度の結晶  $TiCl_3$  が得られた。

### 炭化物から Ti, Zr, Hf の電解製造 (C.A. 59, 8365 c P)

Guy Ervin, Jr. 他1名; U.S. 3,098,805 (C1.204-64), July 23, 1963, Appl. June 25, 1959; 6 pp.

Ti, Zr, Hf をそれらの炭化物の溶融塩化物中で電解 ( $800 \sim 900^{\circ}C$ ) することによって得た。縦型円筒状の電解槽を用い、同一金属または Ni, W, Mo の陰極棒に粗結晶として析出した (Ar 気流中)。陽極は carbide-pitch mixt. をプレスして形成したリング状の物を用い、これを黒鉛槽内に充填した。リングは  $HCl$  で Fe-free となるように洗浄し、また、槽は Fe を含まぬ黒鉛で作り、 $KF$  及び  $CaCl_2$  溶液で交互に処理し、 $CaF_2$  を充分含浸させ、真空  $400^{\circ}C$  で完全に脱水する。こうして溶融塩の洩出を防ぐ。最適電解質は、 $NaCl$  に  $15\% K_2TiF_6$  を混合したもので、この浴に 5% Ti を添加する。Zr については、電解浴中に  $\sim 10\% Zr, Hf$  については  $\sim 19\% Hf$  (何れも wt %) を添加したとき満足な結果を与えている。100 mesh TiC (31% C, 0.12% Fe 含有) に 15% pitch を加えてプレスし、 $1000^{\circ}C$ , Ar で 4 時間バイ焼。これを上記  $NaCl - K_2TiF_6$  電解質に添加。 $900^{\circ}C$ , 4 V, 300 A,  $220 A/dm^2$  で 1~5 時間電解し、43~284 g の Ti が得られた。電流効率は 38~69%。純度 99.2~99.7% ブリッセル硬度 154~201。Zr は  $54 KC1 - 46 LiCl$  電解法に炭化物を加え、同様電解装置で 0.5~2 時間電解し、12~16 g の Zr を得た。電流効率 20~30%，金属 Zr は 0.13% C 含有していた。

## 合金製造における、他の金属粒上への Ti の付着

(C.A. 11077 cP)

Edward J. Dunn ; U.S. 3,101,267 (Cl. 75-10), Aug. 20, 1963

Ti を主にした合金が、他の金属又は合金の熱い均一な粒子上での  $TiI_4$  の熱分解によつて作られる。Ti の付着は、希望の合金を作るに必要なだけ充分長く続けられる。著るしく被覆されたペレットは、Ti に対して通常用いられる電弧法により、インゴットにされる。適當な被覆炉は U.S. 2,855,331 (C.A. 53 4098 b) に示してある。粒子又はペレットは誘導炉によつて、 $1200^{\circ}$  に加熱され、他方ハライドの原子は搔乱される。(\*)

## 電解精錬用粗製反応性金属スポンジ (C.A. 12410 bP)

Douglas S. Chisholm ; U.S. 3,102,807 (Cl. 75-84.1), Sept. 3, 1963, Appl. Feb. 3, 1958; 3 pp.

Ti 又は Zr の如き反応性金属を Nettle 等 (CA 51, 6398 a) の電解精錬法に適當なスポンジ状粗陰極材料用として經濟的に製造することで、方法は金属の揮発性塩化物を  $MgCl_2$  の如き溶融塩中を通過させるもので、溶融塩の表面にはとけた Mg 層があり、さらに固体のアーチ状の金属外被をこの上にかぶせて空気の侵入を防ぐ。

Mg は揮発性塩化物を還元して金属のスポンジを作る。これは塩浴の底へ落下するか、又は同様に落下するように外被からかき取られる。塩浴から得た粗製スポンジは附着した塩を除くために稀薄な酸で抽出する。逆 torus 型をした鋼鉄製外被を持つ適當な装置を示した。この下にとらえられた空気はすぐに Mg 又は反応性金属によつて除かれるので、高価につく不活性ガスの使用や、真空は不要である。 $TiCl_4$  をこの方法で処理すると、塩浴から取出した泥は 60~5% Ti を含んでおり、酸処理後、洗滌、乾燥すると、90.2% Ti を含む製品が得られ、これは電解精錬に適していた。

## ベリリウム鉱石からベリリウム酸化物の抽出 (C.A. 14935 (P))

Wendell J. Biermann ; Can. 666,610, July 9, 1963, Appl. Apr. 19, 1961; 13 pp.

(1963)

99.997 %インジウムの熱伝導度係数を 40 - 150 °C の範囲内で測定した。測定結果は  $0.170 \pm 0.015 \text{ cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{degree}$  で、誤差は 7 - 8 % である。

硼素水化物の結合エネルギーと結合距離 (C.A. 7003 h)

George Glockler; Trans. Faraday Soc. 59 1080-5 (1963)

原子からの生成熱を  $\text{H}_2$  の生成熱、解離熱および B の蒸発熱から計算した。結合エネルギー E と結合距離 R の組合せ、すなわち次の関係からも同じ数値が得られた。

$$E (\text{BB}) = 22.810 - 103.63 R (\text{BB})$$

$$E (\text{BH}) = 177.92 - 90.20 R (\text{BH})$$

$\text{H}_2$  の解離熱は 103.26 Kcal/g.atom, B の蒸発熱は 130.0 Kcal/g.atom である。硼素水化物の生成熱は次のようにある。

$\text{B}_2\text{H}_6$ ; 558.43,  $\text{B}_5\text{H}_9$ ; 1092.73,  $\text{B}_6\text{H}_{10}$ ; 1273.41,  $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ ; 2008.97,  $\text{B}_4\text{H}_{10}$ ; 1017.00 Kcal/mole である。

5 フッ化バナジウムの密度、粘度及び表面張力 (C.A. 10780 h)

R.G.Covell 外 1 名; J.Chem.Soc. 1963 (Aug.), 4261-3

20 - 45 ° の領域での液体  $\text{VF}_5$  の密度,  $\rho$  は,  $\rho = 2.483 (\pm 0.004) - 0.00341 (t - 25^\circ) (\pm 0.00008) \text{ g.cm}^{-3}$ , 膨張係数は,  $\alpha = 1.475 (\pm 0.025) \times 10^{-3}/\text{degree}$ , 25.35 - 32 ° における  $\text{VF}_5$  の粘度は,  $\eta = 124 - 7.2 (t - 25^\circ) (\pm 20\%)$  センチボイズによって示される。24.5 ° - 37 ° における表面張力は,  $\gamma = 18.2 - 0.142 (t - 25^\circ) (\pm 0.2) \text{ dyne.cm}^{-1}$  である。 $\text{VF}_5$  と  $\text{SbF}_5$  とは、共に鎖状高分子の形で連らなつていていると考えられている。

5 ハロゲン化タンタルとニオブの熱化学 (C.A. 12243 g)

V.M.Amosov; Izv.Vysshikh Uchebn.Zavedenii,Tsvetn.

Met. 6 (2), 103 - 13 (1963)

Ta 及び Nb を電解製造する際、最も重要な熱化学反応は 弗化物の生成である。

Karapetyan (CA 49, 5953 f) 及び Shishokin (CA. 49, 3584 c) の方法で生成熱の値が得られた、また Drossbach (CA 49, 13803 g) ,

SokolovとBelyaev (CA 55, 13218 g)及びKarapet'yan の方法によつてエントロピーの推定を行つた。

生成熱 $\Delta H_{298}$  (Kcal./mol.) とエントロピー $S_{298}$  (e.u.) の推定値は：  
TaF<sub>5</sub> - 380 と 40.6 ; TaCl<sub>5</sub> - 205 と 59.4 ; TaBr<sub>5</sub> - 164 と 73.0 ;  
TaCl<sub>5</sub> - 117 と 82.0 ; NbF<sub>6</sub> - 370 と 38.8 ; NbCl<sub>5</sub> - 190.6 と 58.6 ;  
NbBr<sub>5</sub> - 150 と 73.0 ; NbI<sub>5</sub> - 102 と 82.0。

ハロゲン化物生成の $S_{298}$  の値は Karapet'yan の式,  $S_{298} = \{ [\Delta H_{298} - (A\Delta H_{298} + B)] \times 10^3 M / 298 \}$  から計算した, Mは化合物中のハロゲン原子数, A, Bは常数,  $S_{298}$  と  $\Delta H_{298}$  はその化合物生成の反応のエントロピー及びエンタルピーである。29文献

溶融体中にて難溶性化合物を電解還元して分散した金属粉を作る

(C.A. 12400 d)

I.P.Chernobaev 他2名; Dopovidi Akad.Nauk Ukr.RSR 1963  
(5), 618-23

その酸化物を溶融している電解質中で試薬(金属では: K, Na, Ca, Ba等, 低原子価イオンでは: Ca<sup>+</sup>, Th<sup>++</sup>, Na<sup>+</sup>等)で還元することにより Co, Ni, Fe, Mo, V その他の金属粉末を製造する。酸化鉄を還元するときには電流は温度と電流密度に逆比例した。粉末は羊歯状で 10~30 μ の大きさで, 焼結物製造に適している。

SiFH<sub>3</sub> と SiF<sub>3</sub>H の熱力学 (C.A. 13403 d)

H.J.Spangenberg 他1名; Z.Chem. 3 (7), 270 (1963)

SiFH<sub>3</sub> と SiF<sub>3</sub>H の比熱, 熱容量, エントロピー, 自由エネルギーが理想ガスとして 1気圧で 273~1500 °K で計算された。

Nb と Ta の炭化物の高温における熱含量 (C.A. 13404 C)

L.S.Levinson; J.Chem.Phys. 39, 1550-1 (1963)

NbC<sub>0.97</sub> の 1289~2778 °K におけるおよび TaC の 1296~2843 °K における熱含量が落下熱量計を用いて測定された。そのデーターはつきの式をみたす。

NbC<sub>0.97</sub> に対しては  $H_T - H_{310} \text{ °K} = -4.008 + 1.067 \times 10^{-1} T + 6.154 \times 10^{-6} T^2 \text{ cal/g}$   
 $\sigma (\text{Standard deviation}) = 1.091 \text{ cal/g}$ , TaC に対して  
 $H_T - H_{310} \text{ °K} = -2.407 + 5.942 \times 10^{-2} T + 3.442 \times 10^{-6} T^2 \text{ cal/g}$ ,  
 $\sigma = 0.697 \text{ cal/g}$ .

トリメチルアミンに対するボロンの三ハロゲン化物と Borome のアクセプターとしての強さ (C.A. 13579 g)

J.M.Miller 他 1 名; Can.J.Chem. 41 (11), 2898-2902 (1963)  
 NMe<sub>3</sub> からのボロンの三ハロゲン化物の置換反応はつぎのような acceptor power を示す。  $BBr_3 > BC1 > BF_3 > 1/2 (B_2H_6)$ 。この順位は他の reference Base をもつた B の三ハロゲン化錯塩に関する最近の理論的計算値とまた dipole moment, calorimetric なそして赤外線測定とよく一致する。 (\*)

TaCl<sub>5</sub>-KC1-AlCl<sub>3</sub> および NbCl<sub>5</sub>-KC1-AlCl<sub>3</sub> 系の熱学的研究 (C.A. 14638)

N.D.Chikanov, 外 2 名; Izv.Vysshikh.Uchebn.Zavedenii, Khim.i Khim.Tekhnol. 6 (3), 355-60 (1963)  
 示差熱分析法によるデータから TaCl<sub>5</sub>-KC1-AlCl<sub>3</sub> および NbCl<sub>5</sub>-KC1-AlCl<sub>3</sub> 系の液相線を決定した。 \*

## 6. RE, Th, U

### A

Lu, Dy, Ce の三二酸化物の高温熱含量とエントロピー

(C.A. 5860 c)

L.B.Paukratz and K.K.Kelley; U.S.Bur.Mines, Rept.  
 Invest. #6248, 8 pp. (1963)  
 400-2000 °K の立方晶系の Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 400-1500 °K の  
 Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\alpha$ ), Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\beta$ ) の熱含量 ( $H_T - H_{298.15}$ ) とエントロピーが掲げて

ある。(\*)

炭酸ガス雰囲気中で  $\text{UO}_2$  のシンタリング (C.A. 5997 h)

I.Amato, R.L.Columbo, A.M.Protti; Nucl.Sci.Eng. 16  
137-40 (1963)

$\text{CO}_2$  気流中で焼結した  $\text{UO}_2$  ペレットの性質は水素と水蒸気中で焼結した場合のものと充分比較され、特に最終生成物の化学量論的な考察は C の存在しない H 雰囲気の最終的な冷却によって確実になつた。

不銹鋼 -  $\text{UO}_2$  セラミック燃料の進歩した挙動 (C.A. 6002 b)

David E Goslee; Nucleonics 21 (7) 48~52 (1963)

不銹鋼を被覆し球状の  $\text{UO}_2$  粒を十分混合した厚い燃料板の使用によつて炉の構成過程における  $\text{UO}_2$  粒の変形を防ぎ、緻密な炉心の生命を 5 倍にも拡張することが出来る。

$\text{U}_3\text{Si}_2$  の性質と製造 (C.A. 6004 a)

H.Steinkott; Abhandl.Deut.Akad.Wiss.Berlin,Kl.Math.,  
Physik Tech. 1962 (1) 185-9 (1962)

U と Si は  $1550^{\circ}\text{C}$  に加熱熔融されて  $\text{U}_3\text{Si}_2$  が造られる。ルツボは  $\text{Al}_2\text{O}_3$  にマグネサイトで裏づけしたもの用いた。この生成物はベンゼン下で粉碎され約  $3\mu$  の粒塊になる。

$\text{UO}_2$  とステンレス界面での熱伝導度 (C.A. 6040 g)

A.C.Rapier 外 2 名; Intern.J.Heat Mass Transfer 6 (5),  
397-416 (1963)

$\text{UO}_2$  およびステンレス界面での熱伝導度を真空中および異種類のガス (He, Ar, Ne) 中で測定した。ステンレスの表面粗度は  $[11-1417] \times 10^{-6} \text{ cm}$  で、ガス圧は  $7-1226 \text{ mm}$ , 平均界面温度は  $55-410^{\circ}\text{C}$ , 热流速は  $1-5.5 \text{ cal/sec cm}^2$  である。 $\text{UO}_2$  とステンレス間の固体伝導度はきわめて低い。ガスの伝導度は計算値の 2 倍以下であつた。(\*)

U<sub>P</sub><sub>2</sub>O<sub>7</sub>—ThP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>系 (C.A. 7034 e)

Aurelio Burdese ほか1名; Ann.Chim. (Rome) 53 333-43  
(1963)

UとThのピロ磷酸塩はcubicとorthorhombicの2つの結晶形で存在する。orthorhombicの $\beta$ -ThP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>は810と1290°の間で安定である。この温度以下および以上ではcubicの結晶形が安定である。1300°CでP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が分離する。(U.Th)P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>からなる固溶体の格子常数の変化を組成に関して求めた。

ThP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>—UP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>系の相平衡図を示した。

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—UO<sub>2</sub>系およびP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—ThO<sub>2</sub>系 (C.A. 7037 g)

Aurelio Burdese ほか1名; Ann.Chim. (Rome) 53 344-55  
(1963)

UO<sub>2</sub>/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>またはThO<sub>2</sub>/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の比が0.5, 1, 1.5, 2および3であるような各系には5種の化合物が存在する。メタ磷酸塩U(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>およびTh(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>は2種の結晶形をとり、転移温度はそれぞれ、810および750°である。これらの化合物と单斜型のオルト磷酸塩U<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>およびTh<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>は同形(isomorphous)であつて完全固溶体を生ずる。酸化物/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>比がより大きい化合物は同形ではなく、高温度においてのみ生成する。すなわち、900°Cで(UO<sub>2</sub>)P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 1350°Cで(ThO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 1200°Cで(ThO)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 1150°Cで(ThO)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>を生ずる。

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—UO<sub>2</sub>およびP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—ThO<sub>2</sub>系の相図を示した。

二三のランタナイト硫化物の熱的性質 (C.A. 7147 d)

V.I.Marchenko ほか1名; Fiz Metal.i Metalloved. 15 (4) 631-3 (1963)

La, Ce, PrおよびNdのモノサルファイト(MS), セスキサルファイト(M<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)の熱膨脹係数を求めた。アルゴン雰囲気中で20~1020°Cにわたつて石英デイラトメーターにより相対的な $\alpha$ のび $\alpha$ を測定した。

熱膨脹係数を化合物の分子熱, 融点および原子間距離と比較した。熱膨脹係数の増

加量は  $M_2S_3$  化合物よりも MS 化合物の場合の方が大きいが、このことは M-S 結合の強度が増すためである。\*

$MU_3O_{10}$  型のウラン酸塩 (C.A. 7148 e)

C.Brisi ; Ann.Chim. (Rome) 53 325-32 (1963)

空気中 700~800 °で  $U_3O_8$  とそれぞれに対応する金属酸化物の混合物を加熱することによって、次の酸化物が得られる。すなわち、 $NiU_3O_{10}$ ,  $CoU_3O_{10}$ ,  $MnU_3O_{10}$  および  $CuU_3O_{10}$ 。これらの化合物は 900 °以上の温度で酸素を失い、 $Co$ ,  $Mn$  および  $Cu$  の場合には  $U_3O_8$  と対応する  $MUO_4$  を生ずる。Ni 化合物は  $U_3O_8$  と  $NiO$  の混合物を生ずる。密度値、屈折率、X線図の強度を示す。

希土類金属一金属ハライド系 VI 塩化プラセオジウム

(C.A. 7149 a)

Leonard F.Druding ほか2名; Inorg Chem. 2 (4) 869-71 (1963)

$Pr - PrCl_3$  系では平衡相図から明らかなように、わずかに安定な中間化合物  $PrCl_{2.3}$  の生成することが示される。

化合物は非相合的に 659 °で溶融して  $Pr$  と  $Pr$  18.3 % を含む  $PrCl_3$  溶液とに分解する。

$UC_2 - ThC_2$  系における混晶 (C.A. 7149 c)

Cesare Brisi ; Atti Accad.Sei.Torino, Classe Sci,Fis., Mat.Nat. 92 510-14 (1955)

CA 43, 3685 e 参照。

$UC_2$  と  $ThC_2$  間における固溶体生成について調べた。

1850 °で酸化物を炭化することによって得られた固体試料には  $UC_2$  中に  $ThC_2$  30 モル% の溶解度を、また  $ThC_2$  中に  $UC_2$  55 モル% の溶解度を示すものがあつた。また 1700 °で  $UO_2$  とグラファイトは  $U_2C_3$  を生成せず  $UC$  と  $UC_2$  の混合物を生ずる。

CeO<sub>2</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と弗化物融液との反応 (C.A. 7149 g)

S.I.Berul ほか1名; Zh.Neorgan.Khim 8 (6) 1431-6 (1963)

Ce, NdおよびSmの酸化物と共に融混合物NaF-KFおよびNa<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-NaFとの間の反応ならびに酸化物とNa<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>との反応を調べた。等温飽和法に基いて、NaF-KF共融混合物融液中を4時間で0.1%Ceおよび0.7~0.8%Smが通ることを明らかにした。

希土類元素(La, Ce, PrおよびNd)の脱酸能 (C.A. 7189 f)

G.Kinne, ほか2名; Izv.Vysshikh Uchebn.Zavedenii Chernaya Met. 6 (5) 65-9 (1963)

著者らが以前、希土類元系はAlやZrよりも強い脱酸剤であつて、時にはCaやMgの脱酸能に近いということを計算によつて示した報告の実験的確認を行なつたものである。

Fe-O-希土類元素間の平衡関係を決定する方法はChibmanによって述べられている。実験的に求めた脱酸定数の温度依存性は次式によつて示される。

$$\log K_{La} = - (62.050/T) + 14.10 ;$$

$$\log K_{Ce} = - (76.000/T) + 21.00$$

$$\log K_{Pr} = - (64.500/T) + 14.96$$

$$\log K_{Nd} = - (61.000/T) + 13.43$$

希土類元素はAlやZrよりも脱酸能が大きく、実験データは理論値と良く一致している。

ハロゲン化イツトリウムの熱還元による金属イツトリウムの生成

(7205 f)

R.E.Mussler ほか3名; U.S.Bur.Mines, Rept.Invest. #6259, 21 pp. (1963)

高純度金属イツトリウムを得る新しい方法について研究した。純無水YCl<sub>3</sub>を得るにはYCl<sub>3</sub>水和物とNH<sub>4</sub>Clの混合物を真空中で加熱脱水するが最善の方法である。YBr<sub>3</sub>やYI<sub>3</sub>の場合にはYC<sub>2</sub>を直接ハロゲン化して製造するのが最も良い。

YC<sub>2</sub>は炭素電弧炉中でイツトリウムの酸化物と炭素の混合を反応、溶融させること

によって得られた。ハロゲン化イットリウムは真空蒸溜を行なつて精製し、アルカリまたはアルカリ土類金属で還元した。Yの収量(95%以上)および純度(99.8%以上)の点から還元剤としてはLiとNaが最も良い。(\*)

### 硫化ウランおよび硫化トリウムの性質とその製造法

(C.A. 7226 c)

P.D.Shalek; J.Am.Ceram.Soc. 46 155-61 (1963)

粉末ウランを400~550°CでH<sub>2</sub>Sと結合させる。また粉末トリウムはH<sub>2</sub>Sと700°Cで結合させる。いずれの場合にも二硫化物と未反応金属を等量含む混合物が得られる。生成物を粉碎して粉末とし、USの場合には1700~1800°CでThSの場合には1800~1900°Cで均一な硫化物(monosulfide)にする。このようにして得られたものを再び粉碎し、圧縮成形したのち、真空中でUSの場合には1700~2050°Cで、ThSの場合には1900~2100°Cで真空中において焼成する。製品は外観的には金属的であり、USの融点は2450°C、ThSの融点は2335°Cである。

### YおよびR.E.の塩化物の融点以上における蒸気圧 (C.A. 8145 d)

John L.Moriarty; J.Chem.Eng. Data 8 (3), 422-4  
(1963)

YCl<sub>3</sub>, LaCl<sub>3</sub>, CeCl<sub>3</sub>, PrCl<sub>3</sub>, NdCl<sub>3</sub>, SmCl<sub>3</sub>, EuCl<sub>3</sub>, GdCl<sub>3</sub>, TbCl<sub>3</sub>, DyCl<sub>3</sub>, ErCl<sub>3</sub>, TmCl<sub>3</sub>, YbCl<sub>3</sub>, LuCl<sub>3</sub>の融点以上における蒸気圧をKnudsen mol. effusion methodによって測定した。それについての蒸発熱はlog P - 1/Tの直線から計算して求めた。

### UC<sub>2</sub>の生成熱 (C.A. 8189 h)

Elmer J.Huber, Jr. 他2名; J.Phys.Chem. 67 (8), 1730-1  
(1963)

酸素中における燃焼熱の測定から計算し、UC<sub>1.90</sub>の生成熱として-21.1±1.4 kcal/molを得た。

溶融塩から Np (V) および Np (VI) の酸化物の沈殿 (C.A. 8335 h)

Donald Cohen ; Jnory Chem. 2 (4), 866-7 (1963)

LiNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub>共融混合物中の Np (V) に 150 °C で O<sub>3</sub> を bubbling させた時に生成する褐色の沈殿は NpO<sub>3</sub> · 2 H<sub>2</sub>O であることが確認された。溶融 LiClO<sub>4</sub> 中の Np (V) についても 260 °C で 同様の沈殿が生成する。

UO<sub>2</sub> の Al 還元 (C.A. 8441 e)

W.W.West ; U.S.At.Energy Comm. DPST-54-525, 7 pp  
(1954) (Declassified 1961)

UO<sub>2</sub> の Al による還元を、その m.p. の上下の温度範囲にわたつて行なつた。還元以外の反応で起り得るものは、金相学的研究及び X-ray 試験によつて検討された。粒度は小なる程還元反応は速く、還元は compact にし、加熱高温で行なわれた。そして反応開始後も引き続き加熱するときは還元速度は促進された。compact 中に酸化物が ≤ 15 % の時は、還元速度に大きな影響は見られなかつた。

CeO<sub>2</sub> 及び PuO<sub>2</sub> : 金属塊への還元について (C.A. 8441 f)

W.B.Tolley ; U.S.At.Energy Comm. HW-41401 (Del.), 8 pp. (1956) (Declassified 1960)

CaCl<sub>2</sub> を flux として用い、CeO<sub>2</sub> を Ca で還元する方法において、vibrational energy を使用すると金属を塊状として得る収率に著しい好結果を与える。震動法還元によつて、理論収率の 40 ~ 50 % 収率で金属ボタンが得られた。flux 濃度が減少するとスラグは粘稠となり、不溶解 CaO を含有するようになる。この不溶解 CaO の存在は金属の塊状としての析出を妨げる。然し、金属を被つている酸化物を還元するに必要な少量の Ca を含む CaCl<sub>2</sub> の存在下では、金属はスラグから回収され塊状となる。以上の方法で 50 ~ 60 % 収率で Ce pellet が得られた。またこの方法は空気中での操作も困難ではない。Ce は Pu の stand-in material として用いられた。

粉末 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> の熱容量の温度函数 (C.A. 9540)

Helen Powers, and Corp ; U.S.Dept.Com., Office Tech.

Serv., PB Rept. 162,011, 16 pp (1949)

原子炉燃料体としての粉末 $U_3O_8$ の平均熱容量が、熱含量の測定より 400~1800 °F の範囲で、温度の函数として表わされた。

平均熱容量は殆んど一定であり、0.074 ± 0.004 cal/g °C で 975~1100 °C でわずかの上昇が見られた。

### 固体及び液体状態における 5 フッ化ウランの蒸気圧

(C.A. 10779 f)

Alexander S.Wolf 外2名; U.S.At.Energy Comm. K-1448, 21 pp (1960)

$UF_5$  の蒸気圧に対する式が導かれた。 $UF_5$  の融点は実験及び、固体と液体に対する蒸気圧の式の同時解によつてきめられた。蒸気圧以外に求められた  $UF_5$  の物理的性質は次のようである。

融点； 348° (実験値) , 353° { + 13, - 6 } (同時解) ,

気化熱； (固) = 36.6 ± 3.0 kcal/mole, (液) = 24.7 ± 3.8 Kcal/mole,

融解熱 = 11.9 ± 4.2 Kcal/mole.

### Mo, W 及び U の 6 フッ化物 II フッ化ニトリル, フッ化ニトロシル, 塩化ニトロシルとの反応 (C.A. 10964 c)

J.R.Geichman 外2名; Inorg.Chem. 2 (5), 1012-15 (1963)

3種の6フッ化金属と  $NO_2F$  及び  $NOF$  との反応は  $NO_xF \cdot MF_6$  の組成を持つ固体化合物を生ずる。ここで x は 1 又は 2, M は Mo, W 又は U である。  $NOC_1$  は  $NO_xF$  が 6 フッ化物と反応するようには反応せず,  $NO$  に似て Mo と U を還元して, Mo (V) と U (V) のフッ化ニトロシル化物とし, 塩素を発生する。  $WF_6$  は  $NOC_1$  とは反応しない。

### 硫黄による U (VI) の U (IV) への還元 (C.A. 10978 c)

G.A.Rampy; U.S.At.Energy Comm. GAT-T-961, 3 pp (1961)

元素の硫黄が種々の還元に用いられ, 最終的に  $UF_4$  への還元という結果が得られ

た。 $\text{UO}_2\text{F}_2$ はSによって $\text{UO}_2$ と $\text{UF}_4$ の混合物に還元される。 $\text{UO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{UO}_3$ 又は $\text{UO}_2 \cdot 2\text{UO}_2$ はSと $\text{NH}_4\text{F}$ (又は $\text{NH}_4\text{HF}_2$ )又はHFにより, 一段階過程で $\text{UF}_4$ に還元できる。

### 急速増殖炉の燃料としての溶融塩化プルトニウム及びウラニウム

(C.A. 12362 b)

M.Taube ; Polish Acad.Sci.Inst.Nucl.Res.Rept. 414/V,  
203 pp. (1963) (ポーランド語)

溶融塩の弾性及び非弾性中性子散乱, 放射捕獲その他の中性子( $n$ )捕獲, 融点, 蒸気圧, 熱的及化学的安定性, 耐久性, その他の性質が議論されている。急速2-region増殖炉(1000Mw.,  $\phi \approx 10^{15} \text{n/cm}^2, \text{sec}$ )に適当なU-Pu溶融塩燃料の組成は芯材:  $\text{Pu}^{239}\text{Cl}_3 \cdot \text{U}^{238}\text{Cl}_3 \cdot 10\text{KCl} \cdot 4\text{MgCl}_2$  (Clは70%  $\text{Cl}^{37}$ に濃縮) 外被材:  $4\text{U}^{238}\text{Cl}_3 \cdot 10\text{KCl} \cdot 4\text{MgCl}_2$  (Clは天然の同位元素組成)。この組成で炉への装填は: 芯; 515kg Pu及び510kg U. 外被; 11,500kg.  $\text{U}^{238}$  芯及び外被間のnの平衡の計算及びこれから導かれる物質収支によると増殖率1.28で有効2倍時間は10.5年となる。照射芯材の連続的浄化と外被材の周期的浄化の仮定が入っている。燃料溶融塩の化学的性質はその組成によって決定される: Pu, U及び部分的にはAmやCmや分裂生成物によつても, しかし何と云つても溶融塩稀しやく剤, 即ちアルカリ及びアルカリ金属塩化物によつて決る。実験室研究用のモデル液として低融点の共融混合物の使用が指さされている。K, Cu(I), Zn(II)の塩化物がモデル液として使用できるであろう。実験はK, Cu(I), 又はZn(II)の塩化物で稀しやくされたU(IV), U(II), Pu(IV), Pu(II)及び部分的には又Am(II)の塩化物融液に対するものである。以下の実験法が使用された: 高温で沸とうしているジフェニールなどでうすめた有機溶媒( $\text{Bu}_3\text{PO}_4$ ,  $(\text{C}_8\text{H}_7)_3\text{N}$ ,  $\text{Bu}_2\text{HPO}_4$ , 他)による溶融塩からの抽出; 塩浴中の電気移動, 融液及び有機溶媒に対する, 分光光電光度計による研究(\*)

### 溶融塩に対する酸化ウランの溶解速度の $\text{Cl}_2$ による接触的増大

(C.A. 12366 a)

M.C.Lambert 他1名; U.S.At.Energy Comm. HW-SA-2636,

9 pp. (1962)

U-酸化物の溶融塩化物への溶解速度を報告。TiCl<sub>4</sub> - 触媒で起る溶解速度の増大につき議論されている。Nucl.Sci.Abstr. 16 (24 A), Abstr. M33066 (1962) より。

塩循環過程 (C.A. 12367 a)

G.E.Benedict 他4名; U.S.At.Energy Comm. HW-SA-1936, 13 pp. (1960)

塩循環過程は炉のそばにおける手軽なことを目的として作られた核燃料処理法である。照射された UO<sub>2</sub> 燃料には短い一連の処理を加えるだけでよく、部分的に浄化された UO<sub>2</sub> 又は UO<sub>2</sub> - PuO<sub>2</sub> 粉末が燃料素子として再加工するに適した状態で回収される。過程の主要な部分は U-酸化物を NaCl - KCl 共融混合物融液中に塩素化して溶解させ (UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> として)、引続いて還元して UO<sub>2</sub> とすることから成立している、この UO<sub>2</sub> は固体として分離してくる。還元さすためにえらばれたのは電解法で、この方法で取扱の容易な密直した UO<sub>2</sub> が陽極に得られた。Pu を U から分離する方法、及び混合物を共沈させる方法も述べられている。(\*)

塩化カリとソーダの溶融混合物電解の際のウラニウム陰極における分極  
(C.A. 12404 g)

O.V.Skiba 他2名; Tr.Inst.Elektrokhim., Akad.Nauk SSSR, Ural'sk. Filial 1962 (3), 41-8 (ロシア語)

電解質は塩化カリ、塩化ソーダ等モル混合物融液で、温度は 688, 800, 及び 900°。陰極電流密度は 10<sup>-4</sup> ~ 9 amp/cm<sup>2</sup>。濃度分極によつて陰極電位は 0.4 ~ 0.5 v. だけ増大する。

0.03 ~ 0.8 amp./cm<sup>2</sup> の範囲内で  $\phi = \text{const.} + (2.3 RT/3F) \log i$  なる直線関係が見られた。実験結果より U<sup>3+</sup> イオンの拡散係数の決定が行われた。450°では拡散係数は  $6 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/sec. であつた。

Mgによる抽出と亜鉛塩系中の酸化還元反応によりトリウムから不純物を分離 (C.A. 12466 a)

Premo Chiotti ; U.S. At. Energy Comm. TID-7650, Book 1,  
436-53 (1962)

ThとMgは低融点共融物を作る, これは約40%wt.のThを含み, 585°で溶融する。この共融物から, KC1-LiCl共融物(44.4 wt.% LiCl)で15wt.%のMgCl<sub>2</sub>を含むもので, 不純物を抽出した実験のデータが示されている。この抽出剤はMg-Th溶液とZn-3%Mg合金に交互に接触させるか, 又はこの両合金に同時に接触させる。

Ce, やZn中のYのように難溶性で活量の小さい成分はMg-Th溶液中の濃度が非常に小さくなるまでZn-Mg相の方へ移行する。二価の稀土類元素, アルカリ金属, アルカリ土金属のように活性の大きいものは塩の中へ濃縮される。飽和したZnに富む溶液へさらにYが移行してもYの活量に影響しない。塩中でのYの濃縮に影響を与えることなく, かなり多量のYをZn-合金へ移行することが可能である。各温度における分配係数が塩-Th合金, 塩-Zn合金系の或るものに対して与えられた。塩をじゅんかんさせて得られるY, Ce, Nd, 及びSmのTh合金中の最少の濃度は夫々50, 25, 20, 及び8 p.p.m.であつた。さらに減少させるには純粋な塩との接触が必要である。

アルカリ金属アマルガムによるLaの抽出 (C.A. 13391 f)

M.F. Barrett他2名; J. Inorg. Nucl. Chem. 25 (10) 1273-86  
(1963) Cf.CA 58, 7585 C

アルカリ金属アマルガムによるLa元素の抽出について研究している。7つのLa元素の抽出といろんな有効順位が見つけられた。La-Nd属はLi>Na>Kの順に抽出され, 一方Sm-Eu-Yb属はNa>K>Liの順に抽出される。2価イオンが終りの三元素の抽出の間に形成され2元混合物から抽出される。場合に, これらの元素はアマルガム相中に器化される。多くのLaアマルガム電池のe.m.f.が測定された。それらはすべてそれらに相当したアルカリアマルガム電池のe.m.f.よりは低い値である。抽出は, 電気化学と加水分解性の2つの相反する効果の集計されたものであるということを示している。その現象はLa-Nd属が3-電子還元によつて

還元されると云うことを示す。

### 酸化ウラニウムの電気的性質

### I $\alpha-U_3O_8$ の電気伝導度

(C.A. 13424 b)

A.M.George 他1名; J.Phys.Chem.Solids 24 (10), 1207-12  
(1963)

nuclear pureとpureの2階級の $\alpha-U_3O_8$ の電気伝導度が50-850\*  
で $150-10^{-2} \text{ mm. Hg}$ の0分圧のもとで研究された。 $\log \sigma$ 対 $1/T$ のPo=  
 $150 \text{ mm}$ でのプロットは約450°で行われた2つの直線関係を示す。電気電導度に  
対する温度依存性は $\sigma = \sigma_0 \exp. (-E/2 kT)$ なる方程式によつて示され活性化  
エネルギーは転移点の上下でそれぞれ $0.64 \pm 0.03 \text{ e.V.}$ と $1.10 \pm 0.02 \text{ e.V.}$ である。  
高温度範囲に平均値をもち一定であると考えることができる。電気伝導度の $\log$ は  
 $\log Po$ により直線的に変化し、そのプロットの平均勾配は $-0.170 \pm 0.006$ である。  
研究された温度範囲における伝導機構の本質についても示されている。

### 溶融塩化物溶液中のU(V) Speciesに関する観察

(C.A. 13469 f)

M.D.Adams 他2名; J.Phys.Chem. 67 (9), 1939-41 (1963)  
LiCl-KCl共晶MgCl<sub>2</sub> 50, NaCl 30, KC1 20モル%, LiCl-MgCl<sub>2</sub>  
等モル混合物のような溶融塩混合物中に無水のUO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>をとかしたものと、25°  
で鉱油mu 11中にUOC1<sub>3</sub>をとかしたものによつて観察された分光について比較して  
いる。これらのスペクトルはつぎのことを示す。即ちU(V) SpeciesがUO<sub>2</sub>  
Cl<sub>2</sub> ⇌ UO<sub>2</sub>Cl + 1/2 Cl<sub>2</sub>なる反応から生ずるのである。(\*)

### UO<sub>2</sub> 単結晶の電気的性質

(C.A. 14681)

P.Nagels 外2名; Solid State Comm. 1 (2), 35-40 (1963)

UO<sub>2.00</sub> ~ UO<sub>2.007</sub>の組成の単結晶について90~900°Kでの電気伝導度を測定した。  
過剰酸素が増加するにつれて0.34から0.19 evに活性化エネルギーは減少する。  
ホール効果を測定したが変化はみとめられなかつた。ホールの易動度,  $\mu_H$ ,  
は<0.015 cm<sup>2</sup>/V-sec (300°K)であつた。\*

セリウム金属の電解抽出 (C.A. 14898)

J.A. Porter 外1名; U.S. At. Energy Comm. DP-802, 24 pp.  
(1963)

外部加熱の小さな電解槽を用いて溶融したCe金属を集合状態で製造した。

28%LiF, 47%BaF<sub>2</sub>および25%CeF<sub>3</sub>の電解浴で不活性ガスの雰囲気でタンタルルツボを用いて電解し, 99.4%の純度のCeを得た。このルツボを陰極とし, 穴を開けたグラファイトの籠を陽極とした。CeO<sub>2</sub>をこの籠の中に連続的に加え, 電解浴中に溶解せしめた。CeO<sub>2</sub>がCeF<sub>4</sub>に変化するとき, 遊離するOは陽極と反応してCO又はCO<sub>2</sub>となる。陽極は溶液ガスの境界層で消耗がはげしかつたが, ルツボの下部のCe金属には混入しなかつた。純度は化学分析によらず比重測定によつた。825-45°で5~6V, 0.6A/cm<sup>2</sup> (陽極) 0.2A/cm<sup>2</sup> (陰極) で行なつた。<sup>\*</sup>

B

プルトニウム電解精錬槽 (C.A. 10992 dP)

Lawrence J.Mullins, Jr. 外3名; U.S. 3,098,028 (Cl. 204-245), July 16, 1963

粗Puを陽極とし, 溶融塩を電解質として, この電解質中に精製されたPuが液体として集められる。粗Puの電解精錬用の槽について述べてある。

## 7. ハロゲン

### A

溶媒系のスペクトル的研究 I  $\text{SOCl}_2$ への $\text{AlCl}_3$ の溶解

(C.A. 5957 f)

D.A.Long, R.T.Bailey; Trans.Farady.Soc. 59 594~8  
(1963)

1:1化合物 $\text{SOCl}_2 \cdot \text{AlCl}_3$ を単離しそのラマンスペクトルを得た。これをHechtによって報告された1:2化合物 $\text{SOCl}_2 \cdot 2\text{AlCl}_3$ のラマンスペクトルと比較した。

### B

高純度 $\text{BF}_3$  (C.A. 6051 e P)

Vladimir Brajko 外1名; Czech. 104,860

YoungとPearson法を改良したものである。 $(\text{H}_2\text{SO}_4)_x \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_y$ の化合物で $x:y > 3$ なる溶液を調製する。 $\text{H}_3\text{BO}_3$ をconc. $\text{H}_2\text{SO}_4$ に溶解し、蒸留して $\text{H}_2\text{O}$ を除去する。この溶液にHFを通じる。その混合物を加熱すると次の反応によってガス状の $\text{BF}_3$ を生じる。 $(\text{H}_2\text{SO}_4)_x \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_y + 6\text{HF} = 2\text{BF}_3 + (\text{H}_2\text{SO}_4)_{x-y} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   $\text{BF}_3$ の純度はF:Bの比が $3.00 \pm 0.03$ 程度である。(\*)

## 8. 耐火物，硝子，Slag

### A

種々の酸化ガラスの赤外散乱 (C.A. 5939 c)

I.H.Malitson ほか1名; App. Opt. 2 741~7 (1963)

種々のガラスの赤外スペクトル 0.4~5.3 μ を測定した。ケイ酸塩ガラス等のスペクトルは Sellmeier の散乱方程式の第3項に適した。

ZrO-CaO 系におけるフルオライト相の X 線的研究ならびに電気伝導性に関する研究 (C.A. 7048 g)

T.Y.Tien ほか1名; J.Chem.Phys. 39 [4] 1041~7 (1963)

ZrO<sub>2</sub>-CaO 系では CaO 組成 12~22 モル% の間で、試料を 2000° に加熱し、ついで 1400° から急冷した場合にフルオライト型構造をもつ固溶体を生ずる。格子常数は CaO 含有量の増加とともに 5.125 Å から 5.144 Å に直線的に増加する。X線回折強度を調べた結果からこれらの固溶体に対して、酸イオン空孔模型の方がカチオン空隙模型よりよくあてはまることが明にされた。CaO の含有量が 13 mol e % から 20 mol e % に増加すれば、1000° における電気伝導度は  $5 \times 10^{-2}$  から  $6 \times 10^{-3} / \text{ohm.cm}$  に減じ、活性化エネルギーは 1.11 から 1.35 e.v. に増加した。

溶融状態における Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> ガラスの電気伝導性

(C.A. 7223 c)

K.A.Kostanyan ほか1名; Izv.Akad.Nauk Arm. SSR, Khim. Nauki 16 [2] 117~24 (1963)

C.A. 56, 4381 a 参照

Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系ガラスの比電導度を 800~1200° の温度範囲で測定し、被験ガラスの  $\Psi_f$  および  $P_e$  を計算した。  $P_e$  の値は 2.80 から 4.77 まで変化

する。 $\Psi_f$  の値はアルカリイオンの濃度に依存する。

新種高温赤外線透過ガラス (C.A. 7225 c)

A.Ray.Hilton ほか1名; Infrared Phys. 3 69-76 (1963)

Si-As-Te 三元系からつくられるガラスは 10,000~200,000 Å の範囲で、とくに 80,000~140,000 Åにおいて、すぐれた赤外線透過性を示す。Si: 5~45 重量%, As: 5~45 %, Te: 37.5~60 % というガラス生成範囲内では試料ガラスの光学的性質は軟化点まで加熱しても大して影響を受けない。軟化点は Si: 37, As: 25, Te: 33 という組成で 504 °, Si: 5, As: 25, Te: 70 の組成で 120 °である。Si-As-Te ガラスは P型の高抵抗半導体である。

スラグから glass ceramic (Sitals) 合成に関する理論的基礎

(C.A. 8450 b)

I.I.Kitaigorodskii; Zh.Vses.Khim.Obshchestva im.

D.I.Mendeleeva 8 (2), 192-7 (1963)

Sitals の製造及び性質について論議されている。metallurgical slags を原料として用いると、製造コストを引下げ、かかる物質製造に広範囲の応用を提供する。

Refractory Ceramics (C.A. 8454 h)

Jack E. Hauck; Mater Design Eng. 58 (1), 85-96

(1963)

最近の発展した特殊耐火物は充分な強度と、3000 °F を越す温度で耐酸化性が要求されているが、これら特殊耐火物についての総説がのべられており、refractory ceramics の代表的諸性質が表にまとめられている。

Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-GeO<sub>2</sub> 系のアルカリガラスの電気伝導度

(C.A. 13424 c)

A.O.Ivanov; Fiz.Tverd.Tela 5 (9), 2647-52 (1963)

アルカリ Ge ガラスの電気伝導度におよぼす K を Na にかえる時の組成の影響を  
150-450° の温度範囲内で研究した。2つのちがつたアルカリ金属酸化物の同時  
存在する場合ガラスの電気伝導度におよぼす影響の特長は Ge , B , Si 系において  
同じである。

#### 溶鉱炉製錬におけるスラグ生成 (C.A. 13630 b)

M.Ya.Ostroukhov 他1名; Vopr.Shlakopererabotki,Chelyabinsk, Sb. 1960, 38-58

溶鉱炉スラグの組成におよぼす装入物組成の影響, 鋼鉄のタイプそれから溶鉱炉の  
熱的状態の影響について研究した。溶鉱炉におけるスラグ生成過程についていろんな  
研究者の結果にもとづいて論じられている。

#### Pb 硅酸塩融体の電気伝導度におよぼす添加酸化物の影響

(C.A. 13630 b)

杉之原幸夫; 九州鉱山学会誌 31, 156-9 (1963)

溶融硅酸塩とスラグの電気伝導度に関する研究は硅酸塩融体のはつきりした構造を  
知る上に非常に重要である。それ故 Pb 硅酸塩融体中に表われるいろんな酸化物の一  
つを加えることによる電気伝導度の変化を 850-1150° において Kohlrausch  
bridge を用いて決定した。Li , Na , K , Rb , Cs , Be , Mg , Ca , Sr ,  
Ba , Zn , Cd , Ni , Pb , B , Al , Fe , Bi , Si , Ge , Ti , Zr , a 酸化  
物を用いた。硅酸塩融体中で完全にイオンに解離するアルカリ金属酸化物の添加によ  
つて得られる伝導性は陽イオンのイオン半径の減少とともに増加するだろう。反対に  
アルカリ稀土類の酸化物の場合はイオン半径とともに減少しそれは多分その酸化物の  
解離の度合がイオン半径とともに減少するからであろう。

#### ガラス生成過程におけるある動力学的法則 (C.A. 13667 h)

F.Ya.Kharitonov 他1名; Steklo i Keram. 20 (7) 5-8  
(1963)

1350 , 1400 , 1450° においていろんな時間保持した後のソーダー石灰ガラ  
ス中の不溶解  $\text{SiO}_2$  の量を岩石記述学的に決定した。方程式はこれらの温度におい

て  $\text{SiO}_2$  溶解の速度を近似的に与える。1400°におけるガラス生成の速度は 1350°における速度よりも速く、その函数は実験室的条件では 1.3，タンク炉においては 2.5 である。

溶鉱炉スラッジの粘性 (C.A. 14934)

M.K.Zil'ber : Met.Shlaki i Primenenie ikh v Stroit.,  
Akad.Stroit.i Arkhitekt.SSSR, Ural'sk.Filial 1962,  
88-96

同軸円筒型の粘度計を用いて溶鉱炉スラッジの粘性を測定した。外部の円筒はルツボになつており、これを回転せしめる。スラッジの試料は 77 g で 1~2 mm に粉碎し、炉中の黒鉛ルツボにおく。外部の円筒を 6~8 r.p.m で W 又は Mo 製のスピンドルの内部の円筒が粘性により回転する。円筒は剛性を有する線で結ばれてい。粘性による回転角  $\Delta\varphi$  から次式により粘性を求めた。

$$\eta = K \Delta \varphi \quad (K \text{ は装置に関する常数})$$

1480~1500°においては溶体は 5 poises であり、1480°以下になると粘性は急激に増大する。

B

青色像を生じる感光ガラス (C.A. 6112 bP)

Fuji Photo Film Co.,Ltd. : Japan. 5023 ('62)

$\text{SiO}_2$  51-60,  $\text{R}_2\text{O}$  12-14,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1-6,  $\text{BaO}$  20-7,  $\text{B}_2\text{O}_3$  3-6,  $\text{CeO}_2$  0.06-0.12,  $\text{Au}$  0.04-0.07% よりなる泡のない透明な感光ガラスを白金ルツボで融解する。 $\text{Na}_2\text{O}$  を添加すると融解中の着色を防止することができる。このガラスとネガフィルムを組合わせて  $\lambda = 300-70 \text{ m}\mu$  の光線に 5 min 露光させ、620°で 10 min 加熱現象すると、適当なコントラストの青色像が得られる。赤色像を生じるものもこの項のすぐ上に記載されている。

多量のバリウムを含有する着色結晶ガラス (C.A. 6113 a P)

Shin Toyo Glass Co.Ltd; Japan 371 ('63)

$\text{SiO}_2$  (45-65),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (10-27),  $\text{MgO}$  (3-15),  $\text{BaO}$  (5-25)

$\text{Na}_2\text{O}$  (1-10),  $\text{Li}_2\text{O}$  (1-10) よりなるガラスで着色剤として  $\text{CuO}$  (0.1-8),  $\text{NiO}$  (0.1-8),  $\text{V}_2\text{O}_5$  (0.1-8),  $\text{FeO}$  (0.1-15) % の單独あるいは混合添加する。融解, 型を取り, 30 °C/hr の加熱速度で 400-1000 °C で熱処理する。ついでなましを行なう。このようにして機械的強度の大きい, 種々の色あいのクリスタルガラス製品を造る。

放射線感性ガラス (C.A. 9665 e P)

Robert J. Ginther; U.S. 3,097,172, July 9, 1963

組成 21.9  $\text{Li}_2\text{O}$ , 2.8  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1.2  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  と 74.1 %  $\text{SiO}_2$  のガラスは  $\text{Na I}$  クリスタルの放射線感度に比べそれの 14 % である。

$\text{Ce}$  は 3 価でなければならぬ。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  は  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  の溶媒として必要なものである。 $\text{Li}^6$  に十分感ずる。ガラスは無色で簡単に作れる。

## 9. その他の

### A

$\text{Pu}^{239}$  の高熔解のスペクトル観察  $\text{Pu}$  アークスペクトルの分類

(C.A. 5926 f)

Simon Gerstenkorn; Comm.Energie At.Rept. №2238  
1-38 (1962)

$\text{Pu}$  アークのスペクトルは純粋な  $\text{Pu}$  が得られた場合においても複雑で, 25種の準位にわけられ 70 本もの線がある。多くの線はまだ分類されていない。

ウラン-グラファイト燃料物質からの核分裂生成物の放出の機構と割合

(C.A. 5999 C)

E.A.Bryant. 他2名; Nucl.Sci.Eng. 15 288~95 (1963)

金属的な核分裂生成物放出はグラファイト層を通しての拡散が律速過程である。この仮説は第2の重要な律速過程である蒸発を確証しないが、現在あるデータにはよく一致している。

熱移送用の融解塩 (C.A. 6041 g)

H.P.Voznick 外1名; Chem.Eng. 70 (11), 129-35 (1963)

1100°F 以下で使用する融点288°Fの無機塩共融混合物を熱移送用塩として高温化学操作に使用するにあたつての解説である。装置の設計についても述べている。

参考文献37.

硫化水素と二酸化ゲルマニウムの反応 (C.A. 7150 h)

N.A.Gurovich ほか1名; Tr.Inst.Met.im.A.A.Baikova,  
Akad.Nauk SSSR 163 (12) 90+4

GeO<sub>2</sub> の硫化反応を系の電気抵抗の温度変化を測定することにより、また相解析によつて調べた。

相解析と電気抵抗測定から得られた反応曲線は相互に一致しており、450~550°で GeS<sub>2</sub> の生成が示される。また 550~600°で Ge<sub>2</sub>S<sub>3</sub> が生成する。Ge<sub>2</sub>S<sub>3</sub> の量は 650°で恐らく蒸発のために減少しはじめる。GeO<sub>2</sub> の硫化の度合は温度とともに増加し、700°で完全に硫化され、硫化物の蒸発をともなう。

anhydrous acetonitrile 中における無機電解質

(C.A. 8176 b)

George J.Janz 他1名; U.S.At.Energy Comm. NYO-8525,  
190 pp (1961)

anhydrous acetonitrile 中における無機電解質の諸性質についての研究が報告されている。低濃度域については KI を用い、高濃度域については AgNO<sub>3</sub> を用いて実験している。(\*)

融解塩化物中での Te 及び Ga の二重層の容量 (C.A. 9590 b)

N.G.Bukun and Corp ; Zh.Fig.Khim. 37 , 1401 (1963)

KCl - LiCl 混合物中で Ga について 450 °C で Te については 550 °C で測定を行つた。容量 - 電位曲線は Ga で -0.63 V , Te で +0.40 V に各々極小値を示し、電気毛管曲線の極大と電位的に一致するのを見た。容量の極小は電位が 0 に対応するものと思われる。

Mo の製造と化学的反応性 (C.A. 11052 a P)

Murray A.Schwartz ; U.S.Dept.Com., Office Tech.Serv., PB Rept. 160,016 , 24 pp (1949)

プレス法及び焼結法による Mo 凝固物、黒鉛、U 化合物、金属炭化物及び耐火物と、Mo の化学的反応性に関する資料及び相互関係が与えられている。

3-メタ磷酸ソーダ融液からの 2 磷酸塩の生成 II

(C.A. 12385 b)

Robert Klement ; Naturwissenschaften 49 (22) , 512 - 13 (1962)

CA 55 , 1258 i 参照。20 gr の融液状  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$  に 6 ~ 14.5 g の CdO を加えると  $\text{Na}_4\text{Cd}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$  が生成し、無色の針状結晶となる。同様にして 3 g の PbO を加えると、PbO と  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$  から  $\text{Na}_2\text{PbP}_2\text{O}_7$  が生成する。他の場合には一りん酸塩となる。20 gr の  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$  融液に 10 gr の BaF<sub>2</sub> を溶かすと BaPO<sub>3</sub>F の純粋な結晶が得られる。

弗化物塩混合物中の核反応容器物質の腐蝕現象 (C.A. 13557 c)

J.H.Devan 他 1 名 ; U.S.At.Energy.Comm. ORNL-TM-328 35 pp. (1962)

溶融弗化物塩はその放射線に対する安定性と Th と U を含むことができるので核燃料操作に対して有効な媒体として重要でありまた核反応炉に対する高温燃料溶液として重要なものである。両方の応用面について溶融塩がポテンシャル反応炉材を浸食する腐蝕反応に関して実験と理論の両面から研究している。 (\*)

溶融塩の電解による重金属の製造 (C.A. 14896)

Franz Sauerwald; Neue Hueffe 8 (5), 274-81 (1963)

鉄および銀の溶融塩の電池の起電力および分解電圧を測定した。浴電圧、電流密度、温度、電極材料、添加物および浴の攪拌又は陰極の運動などの電析に及ぼす影響を検討した。銀では満足な結果を得たが、鉄では不完全な結論しか得られなかつた。

電流密度を上げると析出結晶の最大粒度は大きくなつた。しかし、陰極の回転数を増す場合、温度を低下せしめる場合には結晶の粒子の大きさは小さくなつた。

B

電解による Fe-Ni-Co 合金の分離 (C.A. 10994 bP)

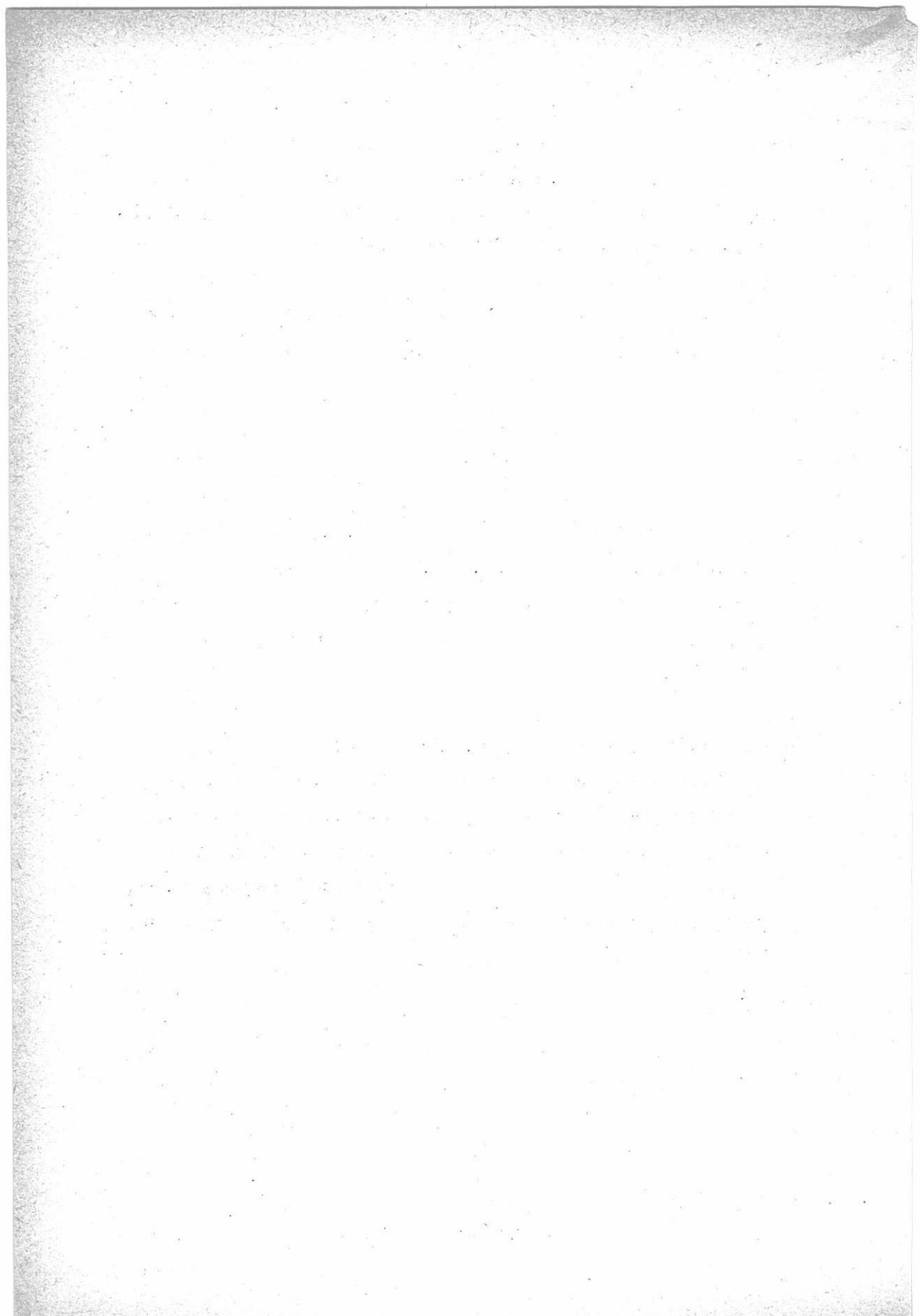
L.M.Chizhikov 外1名; U.S.S.R. 153,360, June 27, 1963

金属の抽出を増すために合金は溶融したアルカリ及びアルカリ土金属の塩化物中に陽極溶液として溶かされる。このプロセスにおいて、粉末状の鉄は陰極上に付着し、Ni と Co は陽極泥に残る。

溶融物質の固化の迅速化 (C.A. 11003 eP)

Ladislav Dajbych 外2名; Czech. 104,252, July 15, 1962

溶融物質を振動させることにより、その固化を速進し、その温度は本質的に、冷却によって固化した物質のそれよりも高く保たれる。かくして、110°の溶融した  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  は動いているベルトコンベヤーに注がれ、移動中に振動されて、数秒内に 90° で或る物質をつくる。他方、同じ物質は冷却によれば 60° で固化される。



## 研究報告

最大泡圧法によるアルカリ電解溶の表面張力および密度の測定 ..... 359

(京大工) 渡辺信淳・大原洋治・新井美代治

MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, MgO-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系  
溶融スラグの電気伝導度 ..... 370

(阪大工) 足立彰・荻野和巳・原茂太

次亜リン酸アンモニウムの熱分解について ..... 387  
(阪大工) 品川睦明・柳忠・後藤正志

アナログコンピューターによる溶融塩固体電極ポーラログラムの解析 ..... 395  
(予備的考察)  
(京大工研) 西朋太・一瀬光之尉

イルメナイト・スラグに関する研究 ..... 409  
(阪大工) 石野俊夫・田村英雄・土肥昭二  
栗田隆夫

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  
良心的な  
技術を誇る  
経験 !!

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 搅拌基準局検査証付  
大阪労働基準局検査証付

オートクリーブ

可搬型 壁型 側面型

あらゆる液体の攪拌には

乾燥機 恒温乾燥機

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2 電話 東京 832-3311~5

# 最大泡圧法によるアルカリ電解 浴の表面張力および密度の測定

京大工 渡辺信淳  
大原洋治  
新井美代治

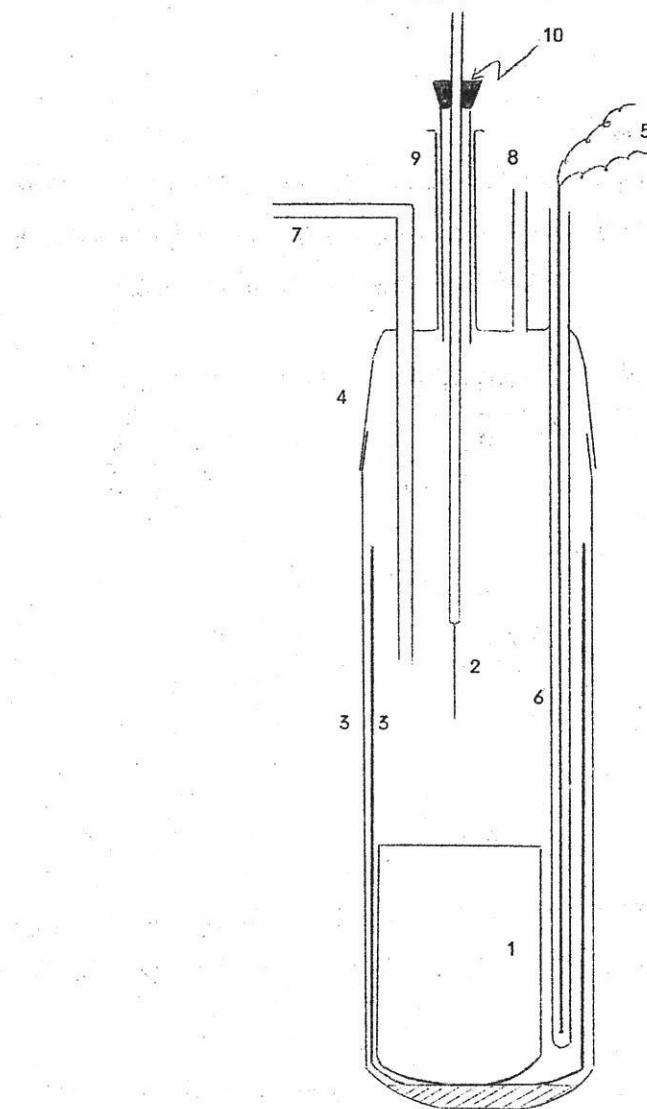
## 1. 緒 言

NaOH-NaCN-NaI系を電解浴としてナトリウムアマルガムから金属ナトリウムを電解製造する際、浴の老化とともに金属ナトリウムが分散しやすくなり、そのためナトリウムと浴との反応が容易となり、浴の老化が促進する。金属ナトリウムの浴中への分散現象をNaOH-BaBr-NaI系と比較検討するとともに、表面張力と老化現象との相関々係を検討する基礎資料とするため、本系の共融点附近の組成液の密度と表面張力を最大泡圧法で測定した。

なお最大泡圧法により溶融塩の表面張力を測定する場合、試料容器を均一な温度に保ち、試料表面における蒸発を防ぐため小さな容器が望しいが、一方容器が小さくなるにしたがって表面張力の値が小さくなる傾向を示した。このため試料容器の大きさが表面張力の測定値に与える影響について検討した。

## 2. 実験方法

浴の密度と表面張力は図1および図2に示す装置を用いて最大泡圧法により測定した。毛管の材質は白金、金、銀からなり、その半径は約0.06cmであるが、正確にはカセットメーターで実測するとともに、蒸溜水で表面張力を求めて逆算により求めた。両者の測定値はほとんど誤差範囲内でよく一致した。測定温度における半径は熱膨脹により変化するので、その金属の膨脹係数を考慮して補正した。温度は錫、鉛および亜鉛の融点で補正したアルメル-クロメル熱電対により測定した。毛管への吹込ガスおよび密閉型測定容器の雰囲気ガスとして脱水、脱酸素および脱炭酸ガスのちっ素ガスを用いた。そして毛管への吹込ガスの送入速度は1気泡あたり30~60秒とした。被検液表面の位置は吹込ガスを送入しながら $1/100\text{mm}$  感度を有するカセットメーターで毛管を降下させ、毛管が液表面に接触する瞬間に圧力計が上昇することにより決定した。表面張力測定には毛管を液表面下1cm



1. 試料容器, 2. 毛管, 3. SSAタンマン管
4. 摺合せガラス蓋, 5. 熱電対, 6. 保護管
7. 霧閉気ガス吹込口, 8. 霧閉気ガス出口
9. 注射器型摺合せ, 10. ゴム栓

図 2. 密閉型測定容器

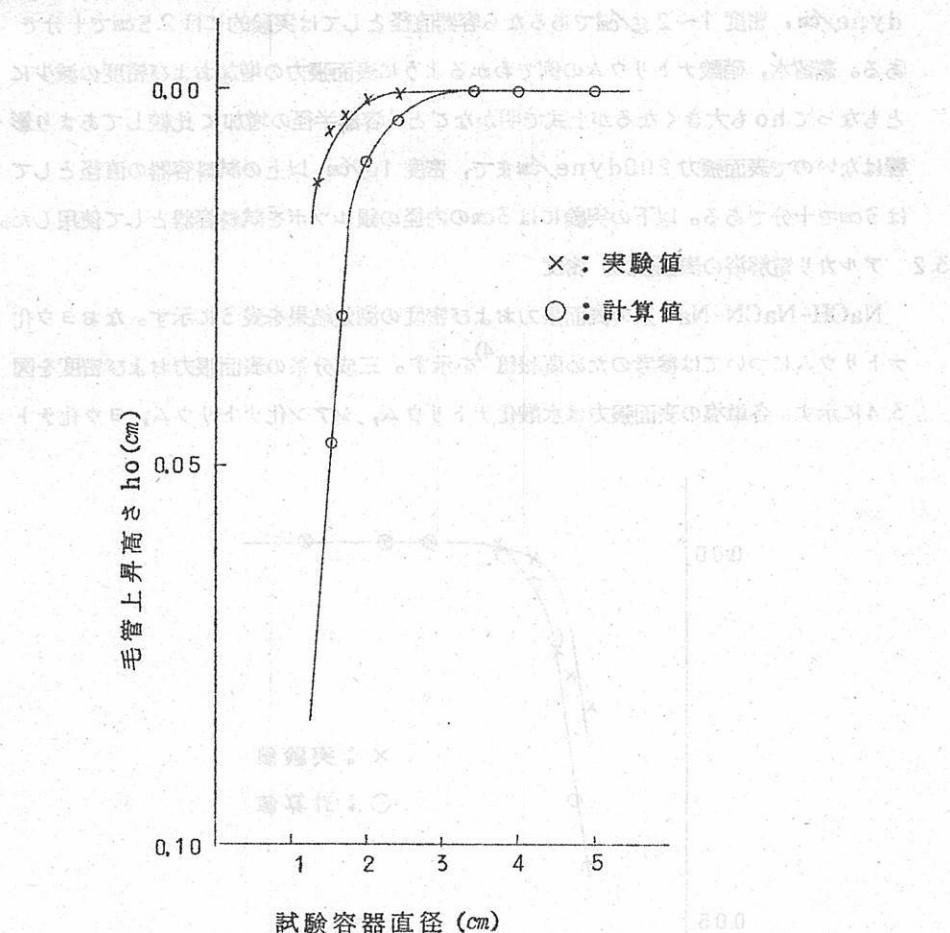


図3 毛管上昇と試料容器の関係 ( $H_2O, 30^\circ C$ )

傾向を示し表面張力の減少量を試料容器による毛管現象と考えるとは一致する。ただ容器が  $2.4\text{ cm}$  以下では上式の適応範囲 ( $r/a > 4.3$ ) からはずれているため実験値と一致しないと考えられる。蒸留水の表面張力は硝酸ナトリウムより約  $40\text{ dyne/cm}$  も小さいにもかかわらずその測定値が一定値から小さくなる ( $h_o$  が急激に増加する) 試料容器直径が両者ともは一致する。これは一方で蒸留水の密度が小さいためである。この影響を除くためには Richards らは容器直径として  $4\text{ cm}$  以上が好ましいと述べているが、溶融塩の場合先に述べたように試料容器の大きさはできるだけ小さくすることが望ましい。本研究の精度  $\pm 1/1000$  ( $r=100\text{ dyne/cm}$  として  $\pm 0.1\text{ dyne/cm}$ ) 以内および表面張力が約  $100$

dyne/cm, 密度  $1 \sim 2 \text{ g/cm}^3$  であるなら容器直径としては実験的には  $2.5 \text{ cm}$  で十分である。蒸留水, 硝酸ナトリウムの例でわかるように表面張力の増加および密度の減少とともに毛管上昇が大きくなるが上式で明かなごとく容器半径の増加に比較してあまり影響はないので表面張力  $200 \text{ dyne/cm}$  まで、密度  $1 \text{ g/cm}^3$  以上の試料容器の直径としては  $3 \text{ cm}$  で十分である。以下の実験には  $3 \text{ cm}$  の内径の銀ルツボを試料容器として使用した。

### 3.2 アルカリ電解浴の表面張力、密度

$\text{NaOH-NaCN-NaI}$  系の表面張力および密度の測定結果を表 3 に示す。なおヨウ化ナトリウムについては参考のため既報値<sup>4)</sup>を示す。三成分系の表面張力および密度を図 3, 4 に示す。各単塩の表面張力は水酸化ナトリウム、シアン化ナトリウム、ヨウ化ナト

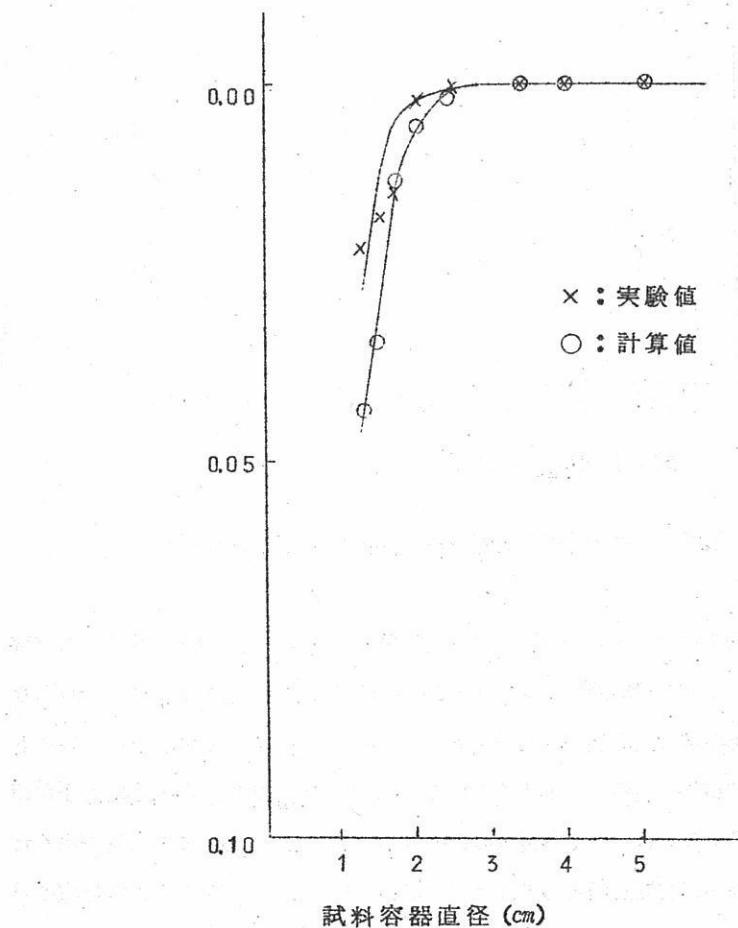


図 4 毛管上昇と試料容器の関係 ( $\text{NaNO}_3, 352^\circ\text{C}$ )

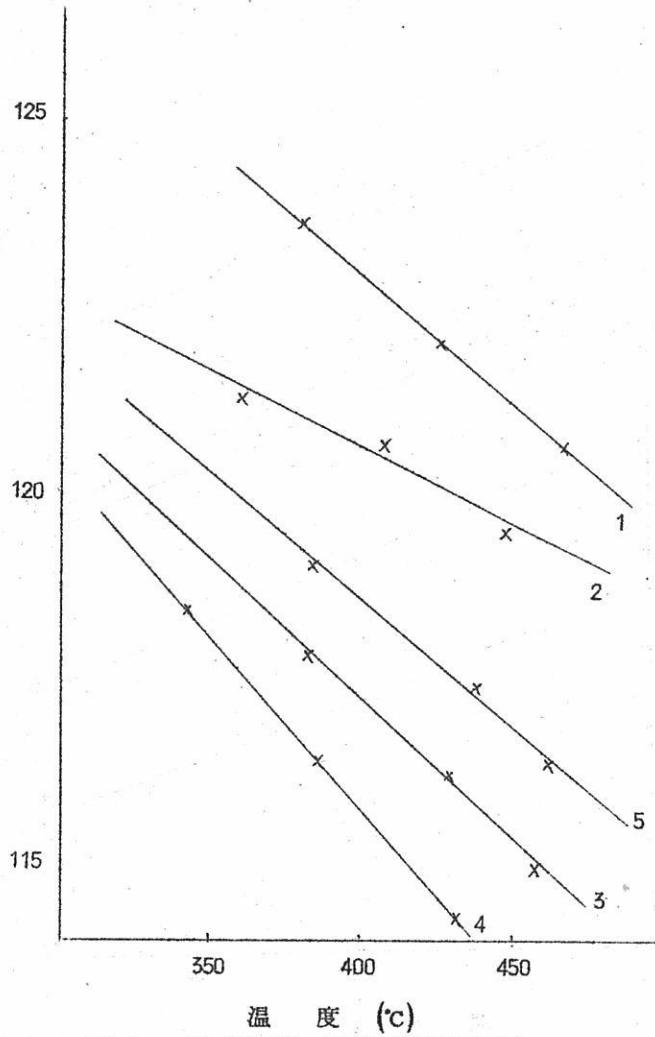


図5 NaOH-NaCN-NaI系表面張力

リウムの順に小さくなり、ともにその温度係数は負である。著者らが先に報告した<sup>5)</sup>水酸化ナトリウムの温度係数は正であったが、これは不純物のためと考えられる。本報告の温度係数が他の塩に比べ小さいことも若干不純物が影響していると考えられる。二成分、三成分においても温度係数はすべて負になり、NaOH-NaIの組成が同じ場合シアン化ナトリウムの増加とともに若干表面張力が小さくなるが、ヨウ化ナトリウムの増加とともに急激に小さくなっている。

密度はヨウ化ナトリウム、水酸化ナトリウム、シアン化ナトリウムの順で小さくなる。そして二成分、三成分においては、シアン化ナトリウムの減少およびヨウ化ナトリウム

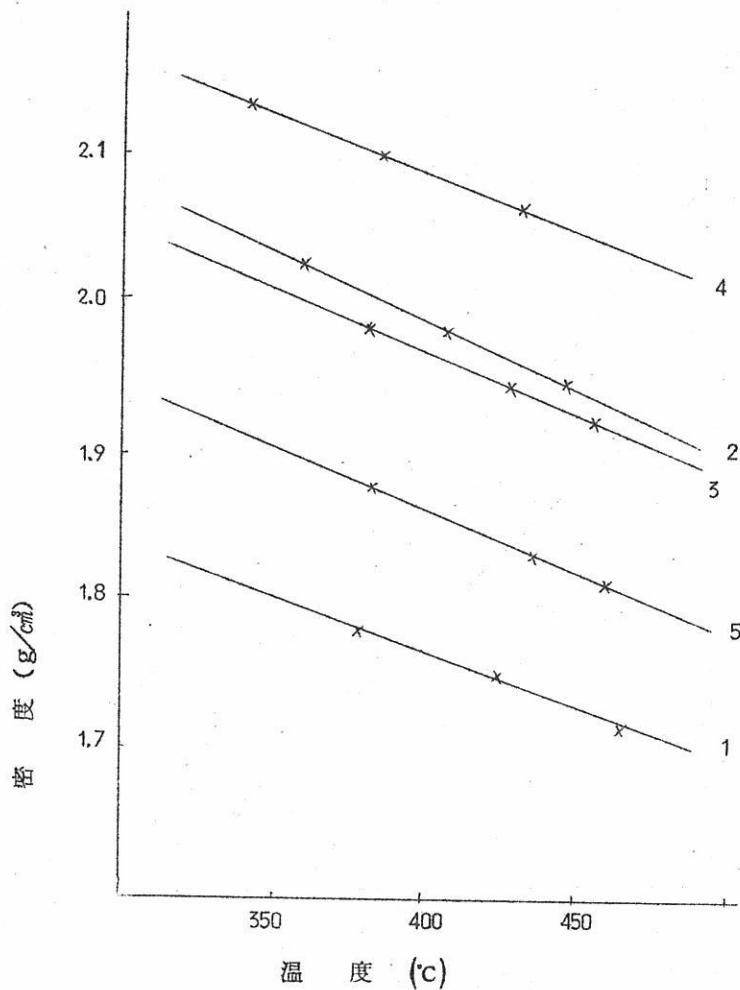


図 6 NaOH-NaCN-Na I 系 密度

の増加により、密度は大きくなる。著者らが先に NaOH-NaBr-Na I 系電解浴について考察<sup>5), 6)</sup>したようにナトリウムアマルガムからナトリウムを電解製造する電解浴としては、ナトリウムを分散し難くするために表面張力を小さく、ナトリウムを浮上し易くするためには密度が大きいことが望ましい。このためヨウ化ナトリウム成分を増すことが好ましいが NaOH-NaCN-Na I 系状態図<sup>7)</sup>から明かなように電解温度が高くなる。しかし、共融点附近の組成においては NaOH-NaBr-Na I 系に比べ表面張力に関して

は小さくなるので分散現象はかなりふせぐことが出来ると考えられる。一方密度は上記浴に比べ小さくなっているが、ナトリウムの密度に比較して、あまり問題にならないと考えられるので本電解浴はNaOH-NaBr-NaI系に比べナトリウムの物理的な溶解現象に関しては良好な浴と考えられる。

表3 NaOH-NaCN-NaI系の密度、表面張力

組成 mol%	温 度 °C	密 度 g/cm <sup>3</sup>	表面張力 dyne/cm	温度系数 dyne/cm·°C
NaOH 100	419	1.742	135.3	-0.011
	466	1.725	134.9	
	507	1.710	134.3	
NaCN 100	605	1.232	105.5	-0.038
	677	1.196	101.3	
	759	1.154	99.3	
NaI 100	705.5	2.692	85.6	-0.040
	746	2.649	83.9	
	815	2.575	80.5	
NaOH-NaCN	392	1.653	130.1	-0.043
	435	1.627	128.6	
	481	1.591	123.9	
	374	1.583	127.1	-0.024
	419	1.547	126.6	
	458	1.512	124.8	
NaOH-NaI	414	1.934	125.3	-0.004
	458	1.846	125.2	
	517	1.723	125.0	
	390	2.057	120.8	-0.031
	434	1.978	120.0	
	475	1.908	118.8	

NOCH-NaCN-Na I					
1	75.9:18.1:6.0	379	1,776	123.5	-0.033
		425	1,750	121.9	
		466	1,714	120.6	
2	75.0:10.0:15.0	359	2,022	121.2	-0.022
		407	1,978	120.6	
		447	1,943	119.4	
3	67.2:17.4:15.4	381	1,978	117.8	-0.035
		428	1,943	116.2	
		457	1,917	115.0	
4	63.4:16.1:20.5	342	2,128	118.4	-0.046
		385	2,092	116.4	
		431	2,057	114.3	
5	60.5:27.2:12.3	383	1,873	119.0	-0.032
		437	1,829	117.4	
		461	1,811	116.4	

本電解浴の液相における錯塩などの存在の有無、不純物による表面張力におよぼす影響などについてはさらに組成-表面張力の関係の詳細な検討を持たねばならない。

#### 4. 結 言

溶融塩の表面張力を最大泡圧法で測定する場合の使用可能な試料容器の大きさを検討するとともに、ナトリウムアマルガムからナトリウムを電解製造する際の電解浴である

NaOH-NaCN-Na I系の共融点附近の表面張力および密度を測定し、ナトリウムの電解浴中での浮上および分散現象を考察してつぎの結論を得た。

- 表面張力 200 dyne/cmまでの溶融塩の最大泡圧法による表面張力および密度測定の試料容器の大きさは直径 3cmで十分である。
- NaOH-NaCN-Na I系においてヨウ化ナトリウム成分の増加とともに表面張力が減少し、密度が大きくなるので、本系電解浴中でのナトリウムの分散を防ぎ、浮上を速くするためにはヨウ化ナトリウム成分を増加させることが望しい。

3. 本系電解浴はNaOH-NaBr-NaI系に比較して共融点附近においては表面張力が小さいためナトリウムの分散現象を少なくし得るので電解浴として好ましい。

## 5. 文 献

- 1) T.O'M.Bockris, T.L.White, T.D.Machenz:e  
"Physicochemical Measurements at High Temperatures"  
P. 202 (1959)
- 2) T.W.Ricerads, L.B.Coombs. T.Am.Chem.Soc., 37,  
1656 (1915)
- 3) L.Rayleigh. Proc.Roy.Soc., A. 92, 184 (1915)
- 4) F.M.Jaeger, Z.amorg.allgen.Chem., 101 181 (1914)
- 5) 岡田辰三, 渡辺信淳, 表雄一, 吉川順平, 工化誌, 60 677 (1957)
- 6) 岡田辰三, 吉沢四郎, 渡辺信淳, 表雄一, 工化誌, 60 671 (1957)
- 7) 吉沢四郎, 渡辺信淳, 大原洋治, 電気化学協会 第31回大会で発表

昭和39年4月17日受理

$MgO-Al_2O_3-SiO_2$ ,  $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$  系  
溶融スラグの電気伝導度

阪大工学部 足立 彰  
荻野和巳  
原茂太

### I 緒言

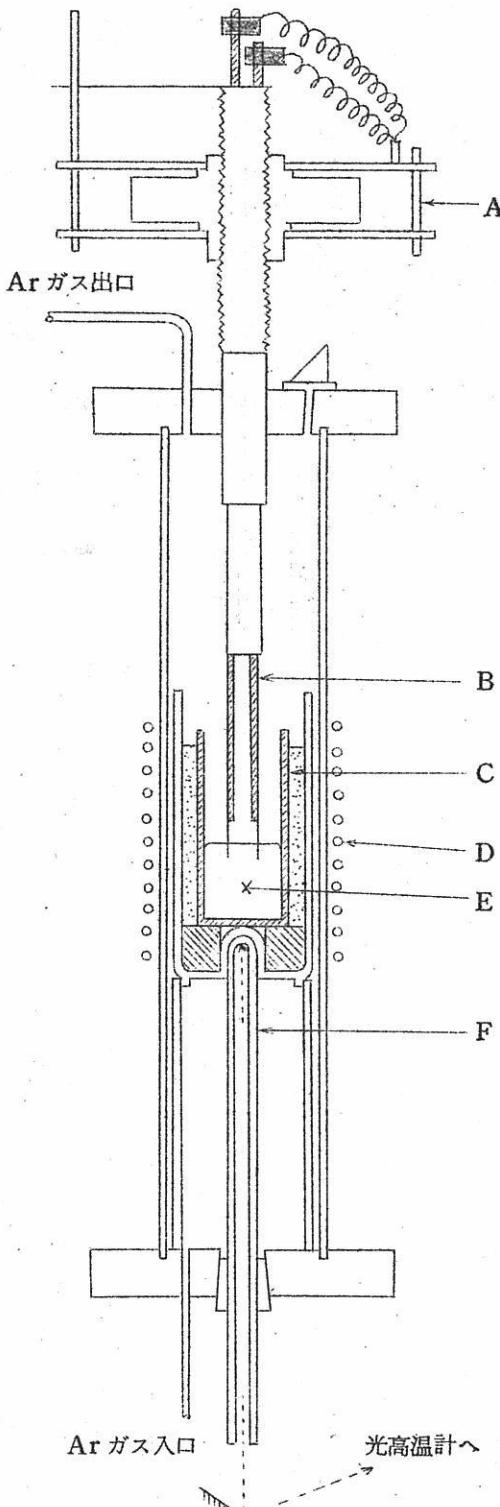
溶融した珪酸塩やスラグはイオン性の融体であると考えられ、その電気化学的特性を知るべく電気伝導度、電流効率、イオン輸率、電気分解等の測定が行われている。しかし、これら溶融スラグの電気化学的特性の測定にあたっては測定温度が高温であり、容器と融体との反応を伴うので非常に困難であって十分に満足すべき結果を得ているとは言い難い。

溶融スラグの電気伝導度の測定は上述の電気化学的特性を明らかにする一助となるのみならず実際の鋼やフェロアロイの生産にあたって使用される電炉の設計や操業の基礎資料を提供する。この2つの観点から今日までにフェロマンガン製造時のスラグの基本系である  $CaO-MnO-SiO_2$  系<sup>(1)</sup>、チタンスラグの  $TiO_2-FeO$  系<sup>(2)</sup>、高炉および平炉スラグの基本系である  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$  系<sup>(3)</sup>、 $FeO-CaO-SiO_2$  系<sup>(4)</sup> 等のスラグの電気伝導度の測定がある。しかしフェロクロム、シリコクロム製造時の基本系である  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  系については電気伝導度の報告はなく、かつ本系は  $CaO$  を含まないスラグ系における  $MgO$ 、 $Al_2O_3$  両酸化物の挙動を知る上にも興味があるので本系の電気伝導度の測定を行った。その結果を報告する。

### II 測定装置および方法

測定装置の概略を第1図に示す。炉は上部に黒鉛電極昇降装置を有する真空管発振式の高周波誘導加熱炉で測定用の黒鉛坩堝（内径 45mm φ、高さ 130mm）が発熱体を兼ねている。

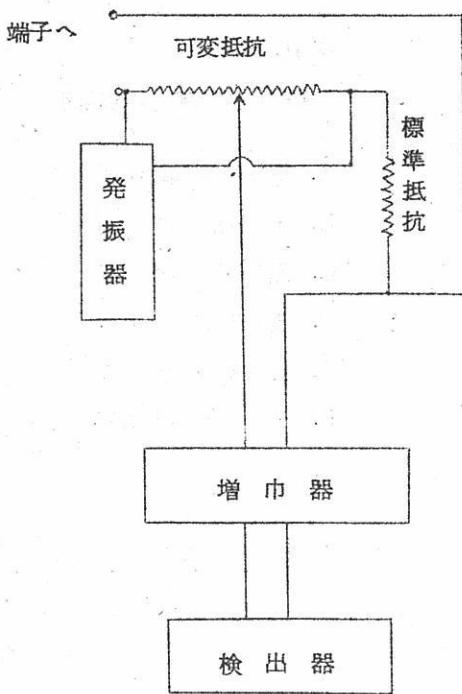
黒鉛電極の上部端子から引き出された溶融スラグの抵抗は発振周波数 400/ $\text{s}$  の交流ブリッジを用いて測定し、その検出にはマジックアイを使用した（第2図）。測定中炉内は Arガスで中性雰囲気に保った。第3図は使用した電極の細部を示すもので、この電極は測定に先立って 0.1N KCl 水溶液を使用して槽恒数を決定した。測定条件での槽恒数は



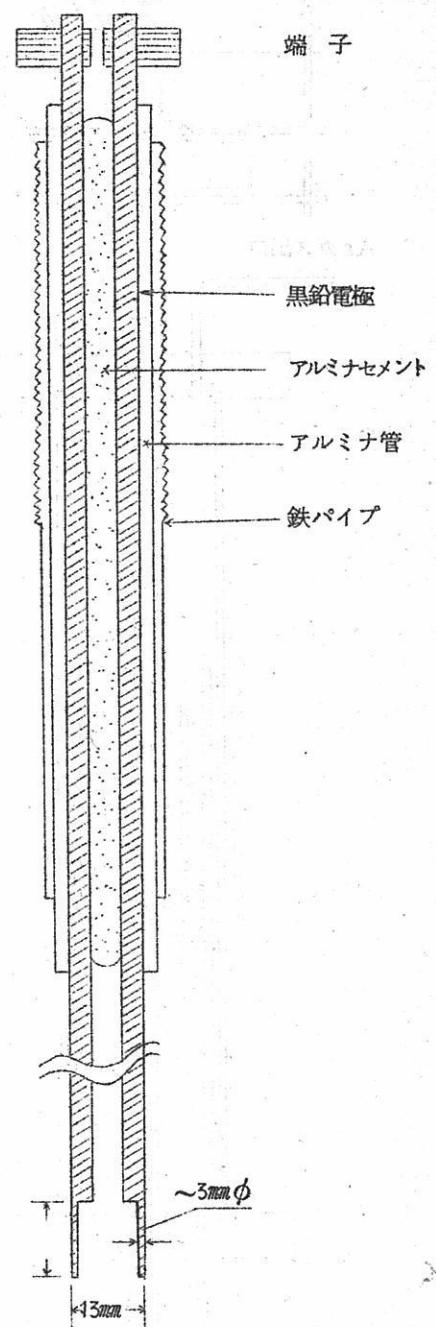
第1図

電気伝導度測定装置略図

- A. 電極昇降装置
- B. 黒鉛電極
- C. 黒鉛坩堝
- D. 高周波コイル
- E. 溶融スラグ
- F. アルミナ管



第2図 抵抗測定ブリッジ



第3図 電極

$0.4 \sim 0.7 \text{ cm}^{-1}$  である。

温度は光高温計を用いて炉底から挿入したアルミナパイプの先端閉塞の温度を測定し、光高温計は純鉄、純ニッケルの凝固点でもって補正した。測定試料は  $\text{SiO}_2$  は水晶粉末、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  はクロマトグラフ用アルミナ粉末、 $\text{MgO}$  はマグネシア粉末、 $\text{CaO}$  は炭酸石灰粉末を原料として各々を混合して黒鉛坩堝中で大気溶解し、水中に流し出して急冷破碎し、更に乳鉢にて粉末とした合成スラグを用い、各試料の使用量は約 120g (浴の深さ 30mm) である。

炉内中央に試料を入れた坩堝を配置し Ar で置換して 1600°C まで昇温し約 30 分間保持して後電極を降下してスラグの表面に接触させその点から更に正確に  $1/3 \text{ in.}$  浸漬する。その温度で電極間の抵抗が安定するまで保持し融体の均一化と電極 - スラグの濡れを十分に良くした。次いで、約 20°C の間隔で降温し約 1400°C まで測定を経続した。

測定温度範囲は次の各事項により制約された。

- i) 1600°C 以上の温度では  $\text{SiO}_2$  の還元による CO ガス気泡の発生が顕著で測定値がかなり変動する。これは  $\text{SiO}_2$  の含有量の大なる領域では特に著しい。
- ii) 1400°C 以下の温度では固相が出現する組成のものが大多数である。
- iii) またこの温度以下では電極間の抵抗が急激に増大し測定誤差が大となる。

上述の制約から測定温度範囲は 1400~1600°C とした。

### III 測定結果および考察

$\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系スラグはフェロクロム、シリコクロム製造時のスラグの基本系で、実際の操業の際のスラグの組成は次のようなものである。

$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{FeO}$	$\text{SiO}_2$	$\text{MgO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$
2 ~ 4	1 ~ 2.5	20 ~ 30	30 ~ 40	25 ~ 35	3 ~ 5
(各 Wt %)					

第1表 スラグ組成

No	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	No	SiO <sub>2</sub>	MgO	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	50	20	30	13	50	25	5	20
2	50	25	25	14	50	20	5	25
3	50	30	20	15	50	15	5	30
4	55	15	30	16	55	20	5	20
5	55	20	25	17	55	15	5	25
6	55	25	20	18	60	20	5	15
7	55	30	15	19	60	15	5	20
8	60	15	25	20	60	10	5	25
9	60	20	20	21	50	20	10	20
10	60	25	15					
11	60	30	10					
12	55	45	-					

測定したスラグの組成範囲はMgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系 平衡状態図の1500°C 以下に液相線を有する領域である。その配合組成は第1表に示す。この様に配合されたスラグは測定終了後に於てはSiO<sub>2</sub>およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量の1~2%の減少が見られた。これはスラグの黒鉛坩堝による還元により生じたものと考えられる。全測定スラグを通じて 電気伝導度と温度の間には測定温度範囲内で次式を満足した。

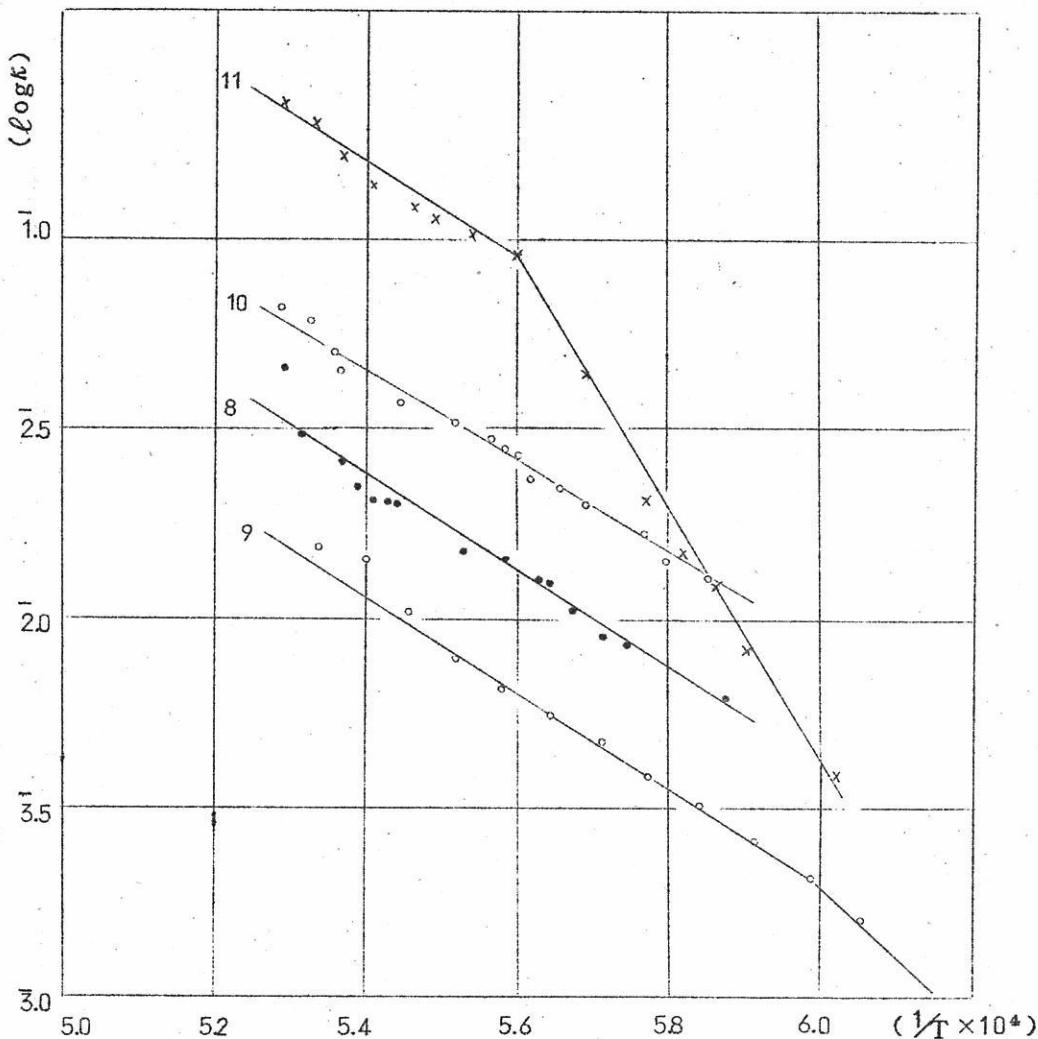
$$\ell_n \kappa = - \alpha R T + C$$

ここに  $\kappa$  : 電気伝導度 ( $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ )

$\alpha$  : 活性エネルギー (Cal/mole)

C : 定 数

第4図はSiO<sub>2</sub>を60wt%含むスラグの電気伝導度と温度の関係を示したものでNo.11のごとく折線となるものとNo.8, 10のごとく直線となるものが見出された。前者は結晶状に凝固しその折点はその凝点であり、後者はガラス状に凝固するものであることが認められた。第5図はSiO<sub>2</sub>を55wt%含有するスラグでNo.5, 6の活性エネルギーは特に大きい。この原因は明らかではないがこの附近の組成に於て特に電導イオンに対する大なる



第4図  $\text{SiO}_2$  60%含むスラグの電気伝導度の温度変化

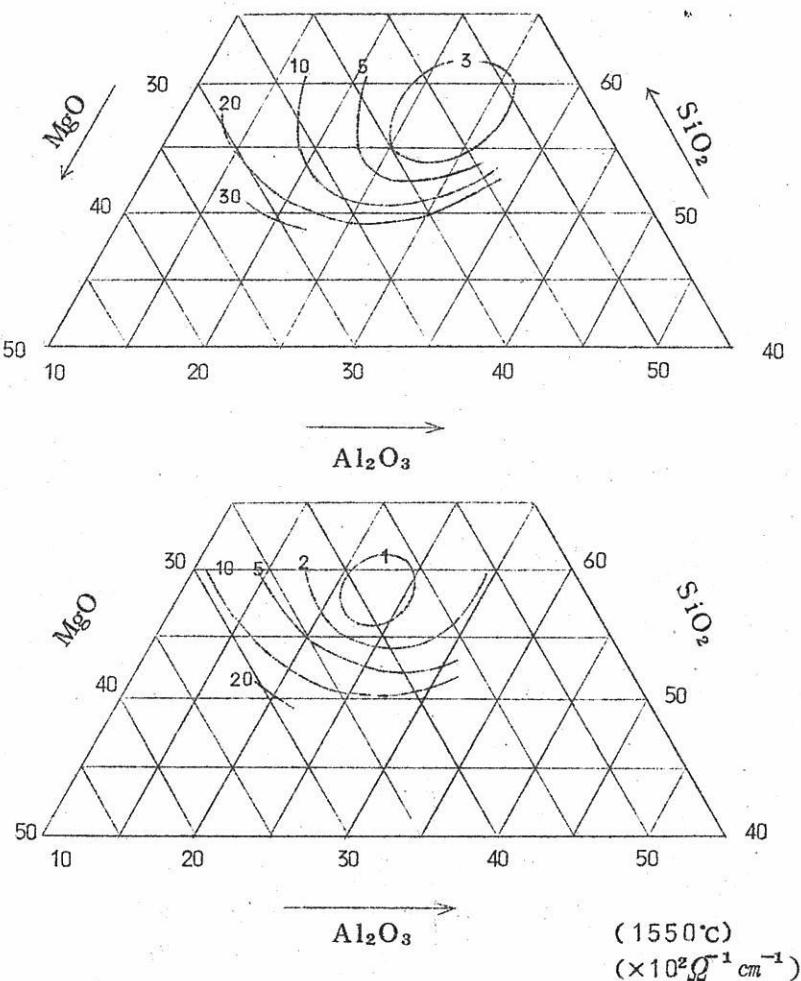
拘束力が存在することは固体における中間化合物に相当するものが融体において電導イオンを拘束することによるからかもしれない。No. 12は $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 2元系でこの系は坩堝および電極材としてMoを使用したJ.O'M.Bockris et al. の研究<sup>(5)</sup>がある。彼等の結果と1600°C近傍ではかなり一致している。しかし1800~1500°Cの温度範囲で彼等の得た活性エネルギーの値は本研究と比してかなり低く、本結果の約 $1/2$ にすぎない。第6図は $\text{SiO}_2$ 含有量50wt%の場合で、Mo. 1は折点を2つ持っているがこれは液

相線と固相線を示すものでないかと考えられる。

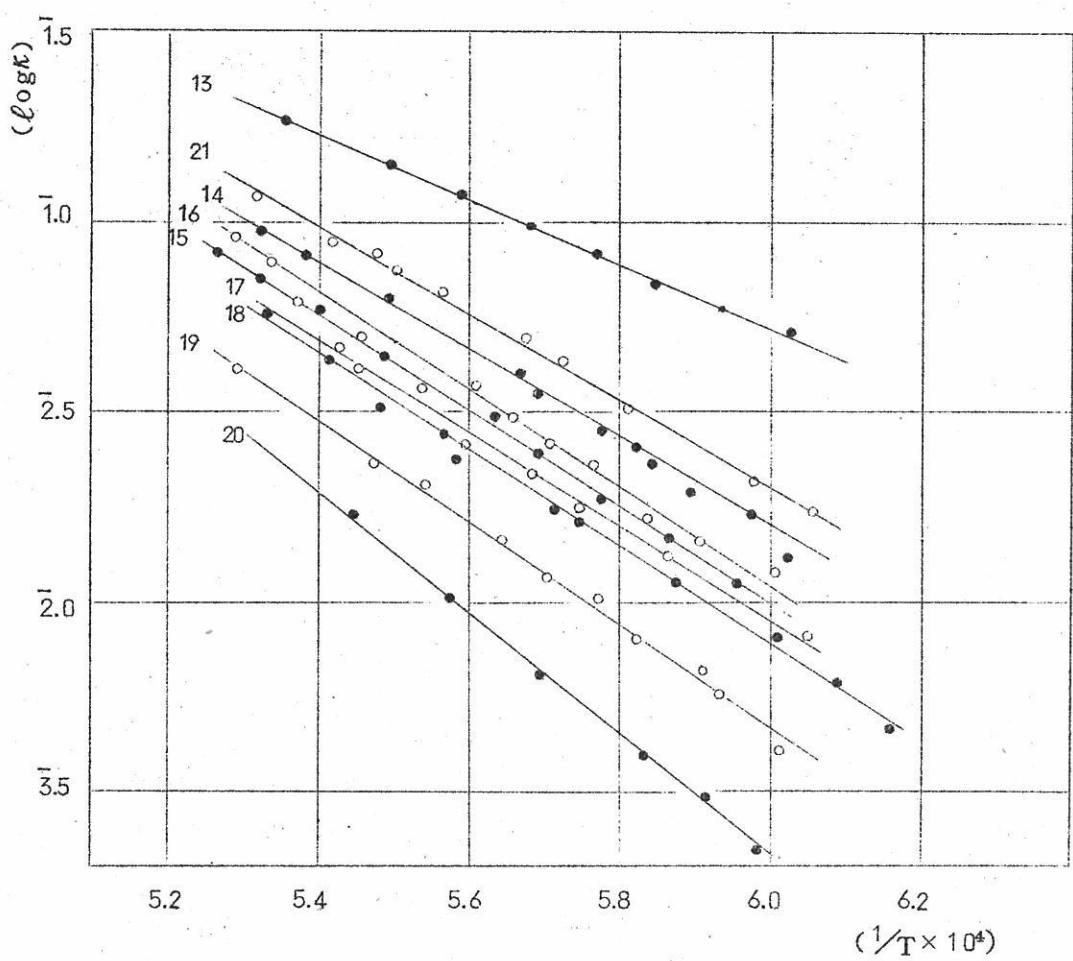
測定したスラグの活性化エネルギーを一括して第2表に示す。

上記の結果から明らかなように本測定温度範囲内ではArrheniusの式をかなり満足するようである。

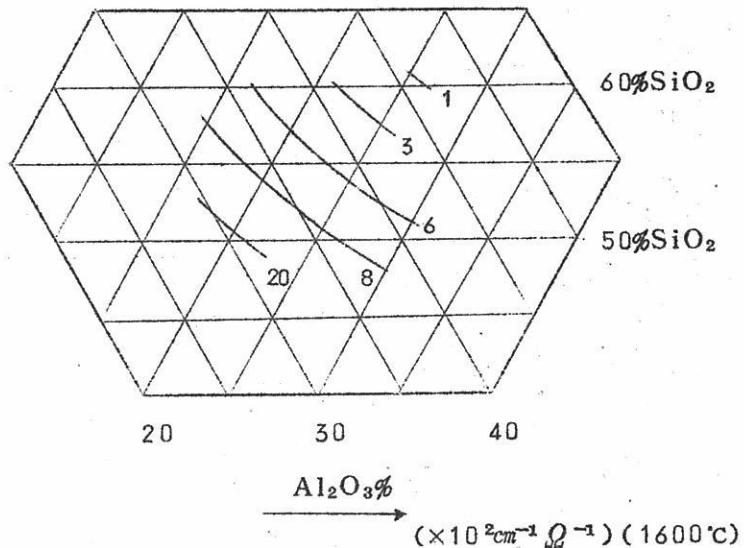
第7図は1600, 1550°Cにおける等電気伝導度線を示す。同図より明らかなように  $\text{SiO}_2$  の含有量の増加は電気伝導度を低下する。またこの系においては等電気伝導度線はループを描く。このループを描く原因は後述するように  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の特異な挙動に関連すると考えられる。つぎに  $\text{CaO}$  の電気伝導度に及ぼす影響を調べるべく  $\text{MgO}$  を一部分  $\text{CaO}$  で置換した。この場合電気伝導度の温度変化を第8図に示す。この結果より 1600°C にお



第7図  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系スラグの等電気伝導度線



第8図 少量のCaOを含むスラグの電気伝導度の温度変化

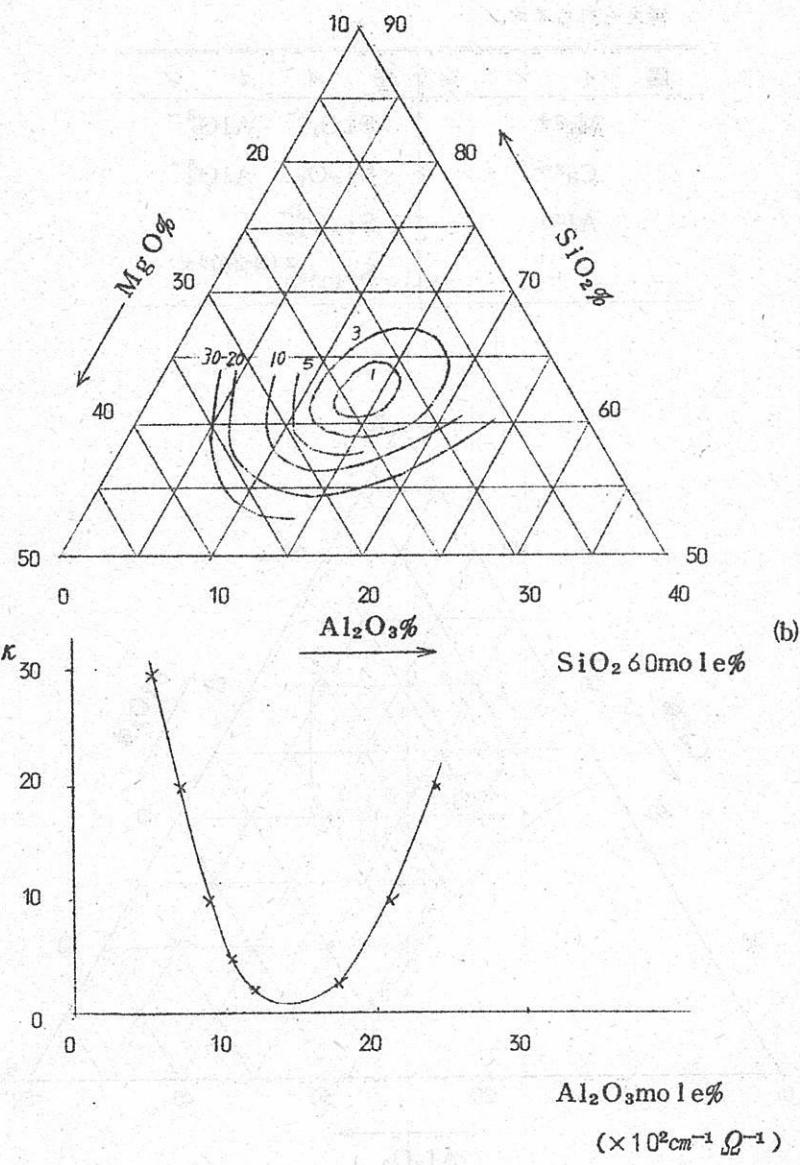


第9図  $(\text{MgO} + \text{CaO}) - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  系スラグの等電気伝導度線  
( $\text{MgO}$ を 5wt %  $\text{CaO}$ で置換)

ける  $(\text{MgO} + \text{CaO}) - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  系の等電気伝導度線を描くと第9図のごとくである。  $\text{CaO}$  の添加により  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  系に存在したループは消失する。この3元系に存在する等電気伝導度線のループを生成する原因を検討するため第9図の組成を mole% として描くと第10図aの如くなる。

また  $\text{SiO}_2$  60mole% の断面を示したのが第10図bである。このように  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の含有量の増大とともに約 15mole% 以下の範囲では電気伝導度は低下しそれ以上の範囲では逆に増大する。

かのように融体中の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の電気伝導度に及ぼす影響は2様である。今この系の融体中に含まれていると考えられるイオンを示すと第3表のごとくである。これらのイオンが如何なる割合で電導に関与しているかは今後のこの系のイオン輸率の研究にまたねばならないが、  $\text{SiO}_2$  はその融体中に含まれる酸化物の種類と量によってその net work を変化させることができており<sup>(6)</sup> 本測定組成範囲のごとき高い  $\text{SiO}_2$  含有量のスラグではかなり巨大な陰イオン群を作っていると考えられ、  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ ,  $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$  のような比較的小さな陰イオン群でもほとんど電導イオンとなり得ないことがイオン輸率の測定結果か

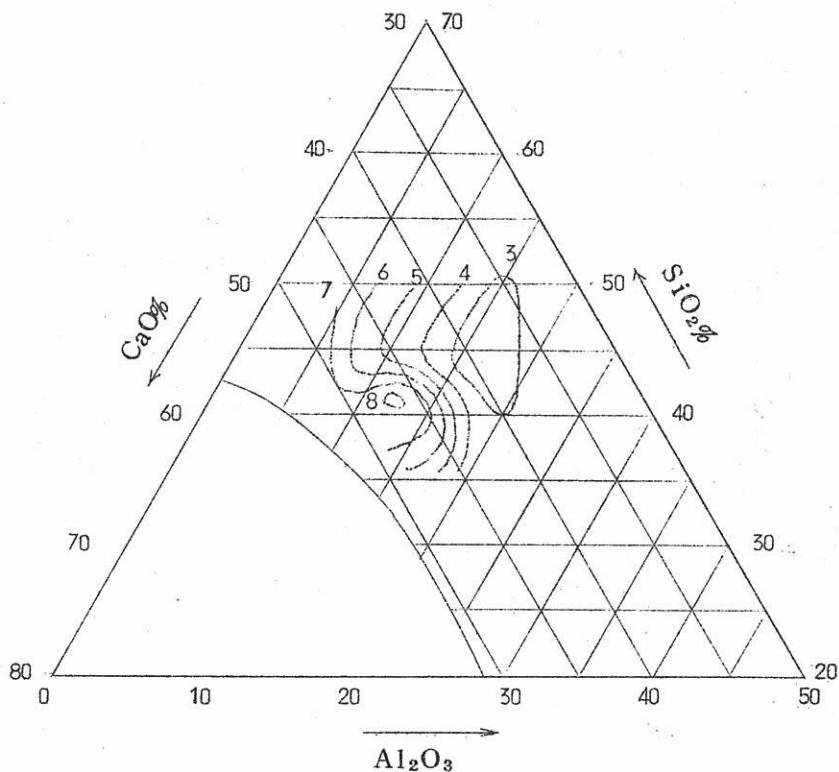


第10図 1600°Cに於ける等電気伝導度線(mole%)とその  
SiO<sub>2</sub> 60mole%断面(b) (a)

第3表  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$   
 $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  } 系融体中に存在すると

考えられるイオン

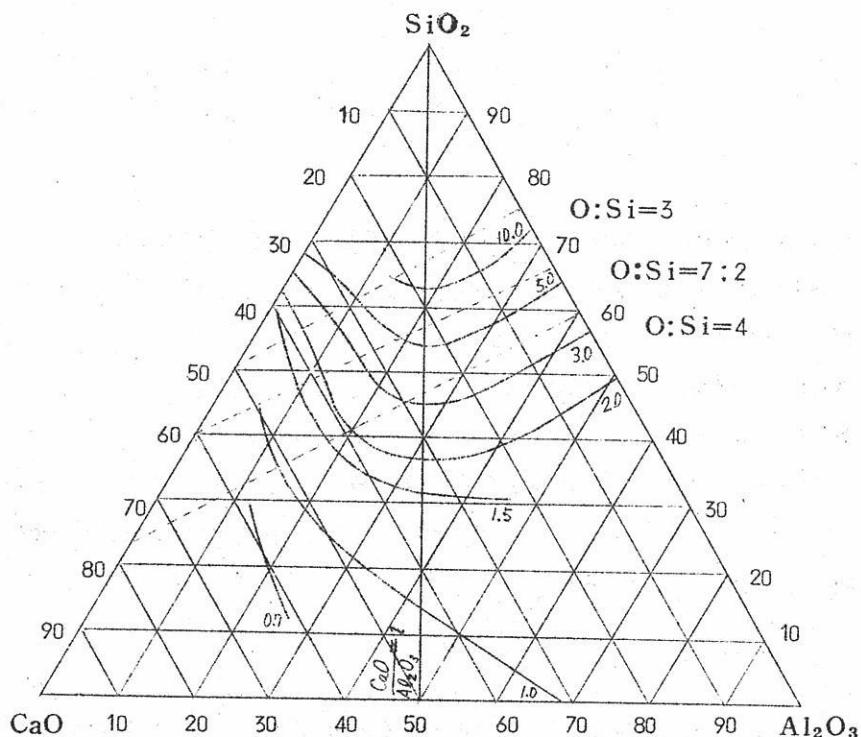
陽イオン	陰イオン
$\text{Mg}^{2+}$	$\text{SiO}_4^{4-}$ $\text{AlO}_3^{3-}$
$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ $\text{AlO}_4^{5-}$
$\text{Al}^{3+}$	$\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$
	$\text{Si}_m\text{O}_n^{2(n-2m)-}$



第11図  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系スラグの等電気伝導度線 (1600°C)  
(Martin, Devge)

ら示されている<sup>(7)</sup>故に電導にはほとんど関与しないと考えられる。他方MgOはこの融体中では塩基性酸化物としてMg<sup>2+</sup>イオンとして存在しかなりの割合で電導に関与すると考えられる。この系において一番問題となるのは両性酸化物としてアルミニウムイオン(Al<sup>3+</sup>)とアルミン酸イオン(例えばAlO<sub>4</sub><sup>4-</sup>)を作るAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の融体中の挙動である。しかも、このMgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系に関する電気化学的測定はほとんどない。そこでMgOを類似の挙動を示すCaOで置換した形のCaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系の電気化学的研究結果と比較する。この系の電気伝導度はA.E.MartinとG.Dergeによって測定されている<sup>(8)</sup>。その結果を示すと第11図のごとくである。ここに於てもAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>20%, SiO<sub>2</sub>40%, CaO 40%の附近にループを形成している。これに対して筆者達は詳しく言及していないがこの附近を境にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の挙動が変化することが予想される。

また最近のこの系の粘性に関する研究<sup>(9)</sup>によると第12図に示すようにAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:CaO



第12図 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系スラグの等粘性線(1900°C)

(組成モル%, 粘性Poise)

(Ko2AKevitch, P.)

= 1の附近を境としてアルミニ酸イオンの配位が変化することが指摘されている。更にこのCaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系融体のイオン輸率の研究<sup>(10)</sup>によるとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量が増大するCa<sup>2+</sup>のイオン輸率が低下し、これはAl<sup>3+</sup>イオンがCa<sup>2+</sup>の移動を制限するのではないかと推測されている(第4表)。一方MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系の融体の粘性に関する研究<sup>(11)</sup>によると本測定に於けると同様のループの存在を認めているが、その原因については何ら言及されていない。

第4表 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系融体中の  
Ca<sup>2+</sup>イオンの輸率(Markin et.al.)

スラグ組成 (wt.%)			Ca <sup>2+</sup> の イオン輸率
CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	
23	18	59	0.66
23	32	45	0.44
37	18	45	0.89

これらの結果を総合してMgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系融体中の各成分の挙動を考えると、

- i) この系において主なる電導イオンはMg<sup>2+</sup>であってAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量の高い部分ではAl<sup>3+</sup>イオンが一部分電導に関与する。
- ii) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量によって融体中におけるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の配位が変化する。
- iii) SiO<sub>2</sub>は陰イオン群を形成してほとんど電導イオンとなり得ない。
- iv) CaO 5wt.%の添加によってAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の挙動の特異性が明確でなくなるが、これはCa<sup>2+</sup>イオンがMg<sup>2+</sup>イオンと比して電導イオンとしての作用が大なるためその影響が明確に表われないためであろう。

#### IV 結 言

MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系融体および(MgO+CaO)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系融体の電気伝導度を1400~1600°Cの温度範囲1500°C以下に液相線を有する組成範囲で測定した結果を得た。

- i) 電気伝導度は温度と共に上昇しこの間には、 $\ell_n \kappa = -Q/RT + C$ (Arrheniusの

式)を満足する。

- ii) 電導イオンの活性化エネルギーは34~112kcal/moleである。
- iii)  $\text{SiO}_2$ 含有量の増加は電気伝導度を悪化し、これは $\text{SiO}_2$ が融体中で陰イオン群を作つてほとんど電導に関与せぬからであろう。
- iv) この系の電導の機構はイオン電導であつてその大部分は $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ であり $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ の融体中での増加は電気伝導度を良好にする。
- v)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ は両性酸化物として特異な挙動を示し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の含有量15~20mole%附近にて配位の変化があると考えられる。即ちこれより低い $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有量では陰イオン例えば $\text{AlO}_3^{3-}$ ,  $\text{AlO}_4^{5-}$ としてほとんど電導に関与せず、それ以上の含有量では $\text{Al}^{3+}$ を一部分生じそれが電導イオンとして働き電気伝導度を良好にするのであろう。

## 文 献

- (1) 松下, 森; 東大生研報告 Vol.3, 4(1953)
- (2) 例えは森; 鉄と鋼 42(1956)633, 1024  
" 43(1957)379  
Ю.М.Шалков; физ.-хим.ОЧХ. Промзбо. СТАРИ (1961)262
- (3) A.E.Martin, G.Derge; Trans. AIME 154(1943)104
- (4) 足立, 荻野; 溶融塩 Vol.4 1(1961)151
- (5) J.O'M.Bockris et al.; Trans. Faraday Soc.  
48(1952)75
- (6) 例えは  
J.O'M Bockris et al.; Trans. Faraday Soc. 51(1955)1734
- (7) 例えは  
足立, 荻野; 溶融塩 Vol.5, 4(1962)1149
- (8) A.E.Martin, G.Derge; Trans. AIME 154(1943)104
- (9) P.kozakevitch; Physical chemistry of Process metallurgy PartI (1961)97 AIME Conf.
- (10) O.A.Esin, A.K.kirianov; Izvest. Akad. Nauk  
S.S.S.R. Otdel. Tekh. Nauk 12(1955)28  
V.I. Markin et al.; Met. N Metall. oBed. (1958)23

Akad.Nauk.S.S.S.R.

(11) О.С.Бобкова; физ.-хим. основы производства

CTarN N3Д-30 АН ССР (1957) Стр. 488

# 次亜リン酸アンモニウムの熱分解について

阪大工 品川睦明

柳忠

後藤正志

## 1. 緒言

次亜リン酸塩はこのものをある種の金属酸化物や鉱物などとともに加熱すると、これらの物質をよく溶解し、得られた融塊に金属特有の呈色反応が見られると云うことはよく知られている。<sup>1)</sup> 次亜リン酸のアンモニウム塩はナトリウム、カリウム塩などと異なり、その熱分解によって得られる融塊は比較的低融点のものであるため、これらの性質によって、次亜リン酸アンモニウムまたはその熱分解生成物（融塊）を比較的低い温度での融解塩中のポーラログラフィやスペクトロホトメトリーに利用できる。

一方次亜リン酸塩に関してはそれらの熱分解およびこれらと金属酸化物などの熱分解反応などについての研究は比較的少なく、不明な点も多い。本実験では次亜リン酸アンモニウムの熱分解生成物（融塊）の組成についてイオン交換クロマトグラフ法によって調査したのでその結果を報告する。

## 2. 実験および結果

### 2.1 試料その他

2.1.1 次亜リン酸アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_2$ )；市販品を Jenkins<sup>2)</sup> の方法に従って水および n-ブチルアルコールを用いて精製した。

2.1.2 アミドール試薬；ナニワ薬品化成の製品をそのまま使用。

2.1.3 その他の試薬；市販品特級をそのまま使用した。

2.1.4 測定器；島津製光電分光度計 QR-50型。

### 2.2 検量線

無機リン酸根の定量法としてモリブデンブルー法<sup>3)</sup> に従った。  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (Merck) の適当量を水に溶解して標準溶液を調製し、この溶液をモリブデン試薬およびアミドール試薬により発色させその吸光度を測定する。この溶液の吸収曲線を図1に示す。

図1より明らかなように波長が 700~800 m $\mu$ において吸光度が最も大きく、しかもこの波長間に平坦部がみられる。これらのことから無機リン酸の定量とて波長を中間

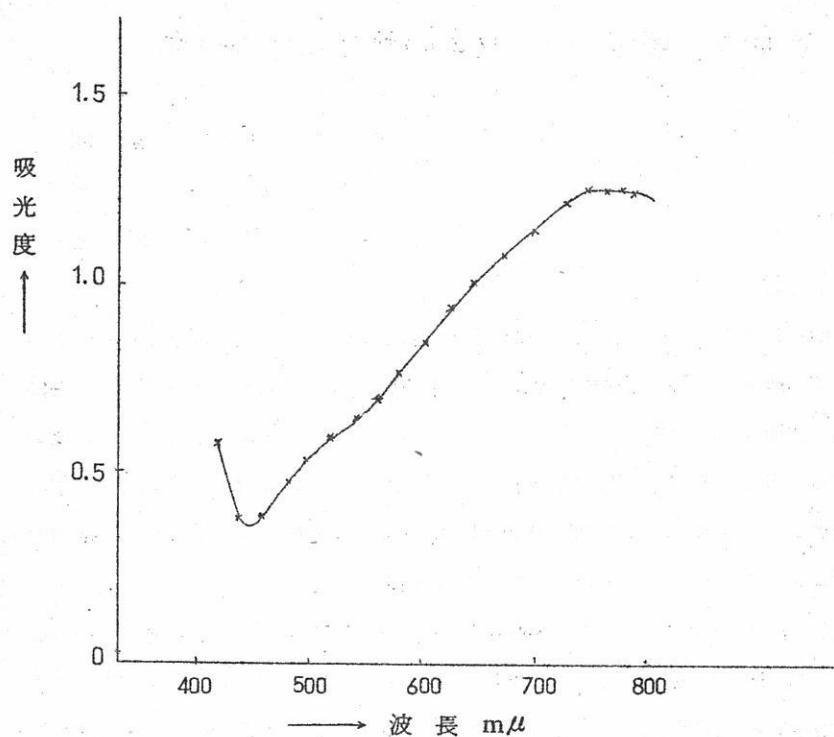


図1 リン-モリブデン酸の吸収曲線

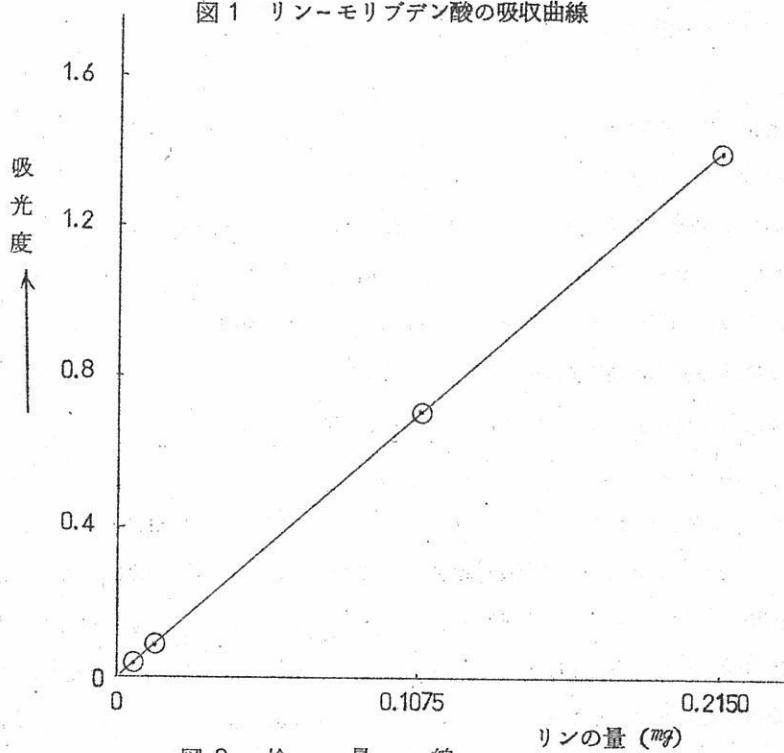


図2 検量線

の  $760\text{m}\mu$  に設定し、この波長でリン酸根の濃度と吸光度との関係を調べた。その結果再現性のよい明瞭な比例関係が得られた。(図2)

### 2.3 $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ の熱分解

図3に示すような方法で  $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$  の熱分解をおこなった。熱電式温度調節器(干野製作所製E-660)を用い、電気炉内に試料を入れた硬質ガラス管を入れ酸素を除去した乾燥窒素を通しながら除々に加熱する。試料中に直接温度計(硬質ガラス保護管AC熱電対)を挿入して温度を測定した。約  $200^{\circ}\text{C}$  で融解し融解と同時に一部分解し始め、 $240^{\circ}\text{C}$  (分解温度) 近傍で激しく分解する。分解により発生する気体は窒素ガスにより系外へ送り出す。炉内温度が分解目的温度に達して後、その温度で所定の時間加熱を続け、それぞれ試料を取出す。ここで窒素ガス中の微量酸素の除去には活性化銅<sup>4)</sup>を用い、水分の除去には  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  および  $\text{P}_2\text{O}_5$  を使用した。

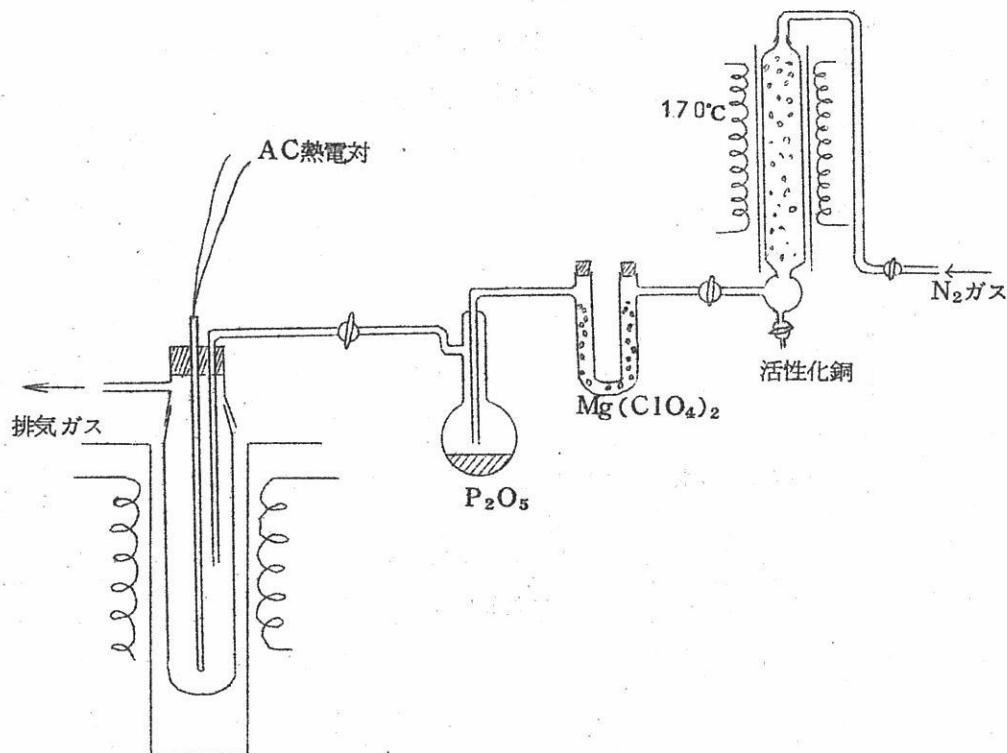


図3  $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$  の分解装置略図

## 2.4 イオン交換クロマトグラフ

上記のようにして得た加熱分解生成物をイオン交換クロマトグラフ法<sup>5)</sup>で分離定量した。ただし、ピロリン酸以上のポリリン酸根は全てオルトリリン酸にまで加水分解せねばならない。ポリリン酸に対応する各フラクションを硫酸々性にし、沸とう水中で約15分間(図4)加温することにより加水分解をおこない、室温(25°C)まで冷却後モリブデンブルー法により吸光度を測定する。

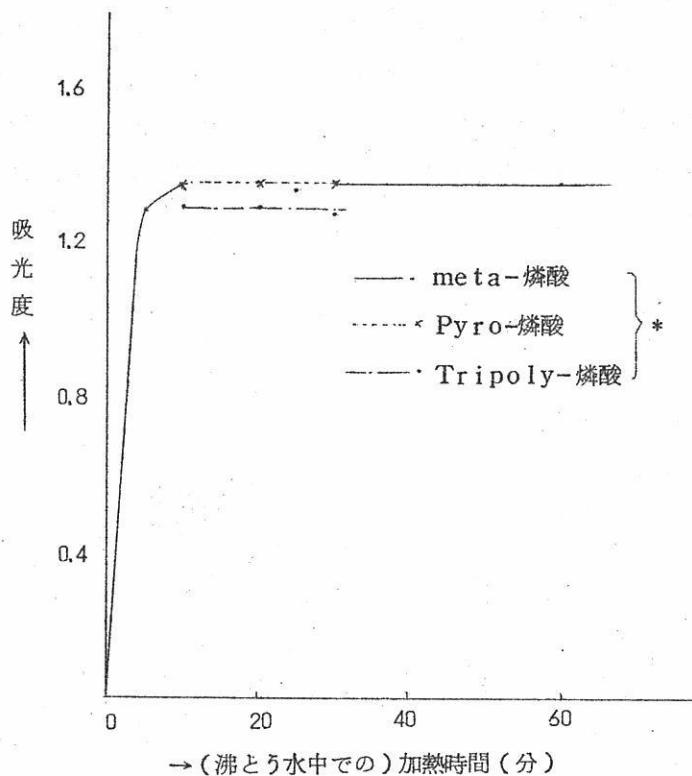


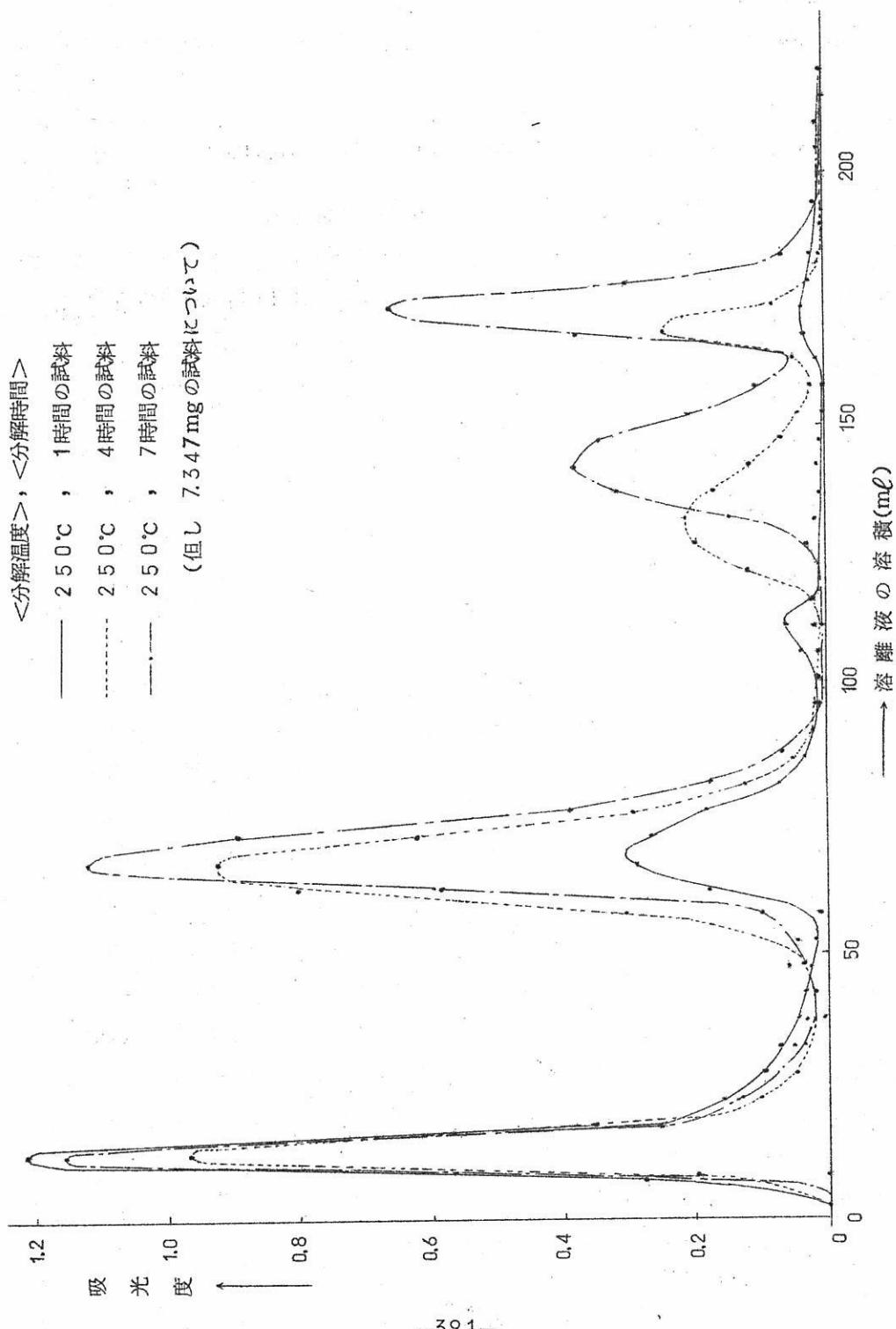
図4 ポリリン酸の加水分解

\*小林氏<sup>6)</sup>の方法に従って精製したものを使用した。

## 2.5 結 果

上記方法によって得られた溶離曲線を図5に、2,3の分解条件によって得られた生成物の各種リン酸分の組成を表1に示す。

図 5 溶離曲線



### 3. 考 察

次亜リン酸アンモニウムの熱分解に関しては、従来、式(1)に示すようなものとされている<sup>1)</sup>

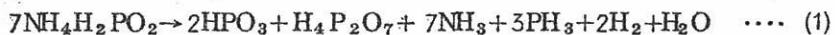
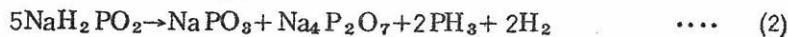


表 1 次亜磷酸アンモニウムの熱分解生成物の組成

試 料 No.	熱 分 解 条 件		Total $\text{P}_2\text{O}_5$ wt. %	P(ortho) %	(Pyro) %	(Tri poly) %	(meta+ Tetrapoly) %
	分解温度 °C	分解時間 hour					
1	250	1	61.8	61.4	31.9	3.8	2.9
2	250	4	65.2	27.5	51.1	15.1	6.3
3	250	7	68.3	20.6	42.9	18.6	17.9
4	450	1	78.5	2.3	7.6	9.3	80.8
5	(=430)	(=0.5)	78.3	3.6	12.0	13.5	70.9

一方本実験による結果は、図5および表1より明らかのように、種々の分解条件によって得られた融塊の組成は式(1)より予想されるものと異なったものであることを示している。すなわち、分解温度および分解時間の変化により組成はかなり大きく変化し主成分の移行がみられる。比較的低い温度(250°C)で分解したものにはいずれもかなりの割合でオルトリン酸が含まれており、この値は分解時間の増加や分解温度を高めることによって急速に減少する。オルトリン酸根以外の他のリン酸根はいずれも分解時間の増加、分解温度の上昇によって増加しており、又融塊中のリン酸( $\text{P}_2\text{O}_5$ )の濃度も増大する。本実験では気体の分解生成物に対しては全く考慮していないが、これらのことからにより、定性的には、次亜リン酸アンモニウムの熱分解は式(1)に示されているようなものでなく、分解初期にはかなりの量のオルトリン酸を含んだ融塊を生じ、後は単に融塊よりの脱水反応(Polymerization)が進行し、この反応は温度の上昇によって一層促進されるものと考えられる。(空気中で燃焼するような場合、式(1)およびNo.5(試料番号)でも同様に考えることができる。)

一方、次亜リン酸ナトリウム( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ )の熱分解式は



しかし、小林氏<sup>6)</sup>は式(2)の他に式(3)を追加すべきであることを報告している。



すなわち、次亜リン酸ナトリウムを窒素気流中で分解させ、300°C (分解温度) での分解直後のものではその組成はトリポリリン酸ナトリウムを主成分としてピロおよびメタリノ酸のナトリウム塩を含んでおり、更に 350°C および 450°C で分解させ各々そのまま 1時間加熱を続けたものでは、その組成は完全にトリポリリン酸ナトリウムのみであることを示している。これに対し、次亜リン酸アンモニウムでは、分解条件は大体同じであるが式(3)と類似の反応は認められなかった。

表2 強リン酸の組成<sup>7)</sup>

脱水条件		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> wt%	P % (ortho)	(Pyro)	(Tripoly)	(Tetrapoly)
温 度	時 間					
203°C		68.5	95.0	5.0	—	—
340	31分	78.3	27.2	48.2	24.0	0.6
300	60	78.4	27.5	46.2	21.6	4.7

次亜リン酸アンモニウムの分解生成物と同様に、各種リン酸の混合物である強リン酸 (Strong Phosphoric acids) の組成を表2<sup>7)</sup>に示す。これより直ちに両者を比較することは問題もあるが、しかしリン酸 (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) の濃度がほぼ等しくても各リン酸根の含有率にはいくらか差が見られる。トリポリリン酸根は金属とは可溶性 (水溶液) 錫イオンを形成する作用が顕著でありいわゆる“300°C 強リン酸”中には約21%のトリポリリン酸が含まれている。これらのリン酸根による金属酸化物の溶解現象は興味ある問題であり、現在、ある程度の金属酸化物に対する両者間の溶解度差を調べている。

本研究は文部省試験研究費の補助を受けて行った。ここに厚く感謝するものである。

## 文 献

- 1) 品川, “分析化学の進歩 第二集” P 251 (1949) 共立
- 2) W.A. Jenkins, R.T. Jones, J. Am. Chem. Soc., 74, 1353 (1952)
- 3) M. Nakamura, J. Arg. Chem. Soc. Japan, 24, 1 (1950)
- 4) 実験化学講座 基礎技術 II P66 (1956) 丸善
- 5) C.E. Higgins; and W.H. Baldwin, Anal. Chem., 27, 1780 (1955)
- 6) 小林 日化誌 81, 1838 (1960)
- 7) S.Ohashi and H.Sugatani Bull. Chem. Soc. Japan 30, 864 (1957)

# アナログコンピューターによる溶融塩固体電極 ポーラログラムの解析（予備的考察）

京大・工研 西 朋太・一瀬光之尉

## まえおき

溶融塩ポーラロが今後広く役立つには、高温で使いやすい固体指示極が望ましい。筆者等は、ポーラログラムの質的および量的特性値がそれぞれスペクトルの形で得られる Randles 型ポーラロ(以下R・P)と交流クロノポテンシオ(A.C.C.P)の<sup>1)</sup>溶融塩系固体静置指示極への適用を試みている。ボルタメトリ一般理論のもつとも初步的な電極反応モデルは数学的には、ネルンストの電位の式(非可逆折出では Butler の式)と拡散方程式(先行反応非可逆の時は、その反応速度式を附加)の二基本式からなつており、前式は質的特性値の、後式は量的特性値の基になつてゐる。水溶液の水銀電極ではモデルを更に数ヶの素反応に分けて精細に検討されているが固体極には問題が多く、固体極溶融塩ポーラログラムの関係物理量の検討に際してはなおこの初步的なモデルに止まざるを得ないのが現状である。筆者等は、モデルの第1式中の還元金属の活量と、第2式の拡散の geometry の2つの問題に関して、このモデルの範囲内での解析法について予備的な考察を試みたので報告した。

第一の問題は還元金属活量の未知の過渡的変化がネルンスト式を通じて質的特性値における効果の解析である。固体極の既存理論は、還元金属活量一定の場合、すなわち電解開始と同時に極表面が折出金属でおわるとみるものでこの仮定から得られる、通常のポーラログラムの理論式を、ソ連の研究者は Kolthoff-Lingane 型と称し、一方

\* ポーラログラムから独立に2つの数値が得られるのは周知の事である。各種のボルタメトリで、第1は半波電位  $E_{1/2}$ 、ピーク電位  $E_p$ 、四分波電位  $E_{T/4}$  等で、反応系の平衡性に依存するから、この数値より、系の定性や関係錯イオンの配位数等を求める事ができる。第2は拡散電流  $i_d$ 、ピーク電流  $i_p$ 、遷移時間  $\tau$  等で、速度に依存するから、定量分析や、あるいは錯イオンの Lifetime の決定に用いられる。便宜的に、前者をまとめてポーラロの質的特性値、後者を量的特性値と呼んだ。

還元体の活量が、還元種の拡散によつて変化する場合に得られる対称S字波形の式を Heyrovsky 型と称している。欧米の研究者と反対に、彼等は溶融塩固体極ではH型が得られると主張し、その根拠に折出金属原子の高温での固体極内の拡散を上げている<sup>2)</sup>が、この問題は現在なお解決されていない。

第二の問題は、電極の幾何的特異性が、数学的に規定されたgeometry の拡散式より導かれた量的特性値におよぼす効果の解析である。筆者等は溶封の関係で、直径0.4～1mmの白金やタンゲステンの線の、表面アラサ1.5 S～6 S (JIS B 0601) の垂直断面を使用している。しかしこの場合にも無限平面の拡散方程式を適用できるが、素地の roughness effect と edge effect の補正を考慮しなければならない。この効果の可能性について定性的考察がなされている。<sup>3) 4)</sup>

ポーラロのプロセスをアナログコンピューターで模擬すると、第1の問題を効果的に解析する方法が与えられ、併せて第2の問題にもかなり定量的な検討を加える事ができる。

### 1. ポーラロのアナログコンピューターによる模擬

可逆析出の場合の固体極の既存理論をR.P.とC.P.の場合についてプログラムしてその可能性を証した。この種の試みはなされていないので少しくわしく説明した。問題とその解は Delahay の書によれば次の通りである。<sup>5)</sup>

$$\text{基本式} : \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, c(x=0) = C^0, c(\infty, t) = C^0 \quad (1, 2, 3)$$

$$\text{境界条件} : R.P. ; c(0, t) = C^0 \exp(-\frac{nF}{RT} V_0 t) \quad (4)$$

$$C.P. : \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = I_0 / nFD \quad (5)$$

ここで  $C^0$  はバルク濃度、 $V_0$ 、 $I_0$  はそれぞれの電解形式での分極速度である。

この解として

$$R.P. \text{の場合} : i = nFAD \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{2n^{3/2} F^{3/2}}{\sqrt{\pi} R^{1/2} T^{1/2}} A C^0 D^{1/2} V_0^{1/2} \phi \left[ \sqrt{\frac{nF}{RT}} V_0 T \right] \quad (6)$$

$$\text{但し } \phi(\lambda) = \exp(-\lambda^2) \int_0^\lambda \exp(z^2) dz \quad (7)$$

$$C.P.\text{の場合: } C(o, t) = C^0 - \frac{2 I_0}{nF\sqrt{D}} \sqrt{\frac{t}{\pi}}$$

$$= C^0 (1 - \sqrt{\frac{t}{\tau}}) \quad (8)$$

$$\text{但し } \tau = \frac{C^0^2 \pi n^2 F^2 D}{4 I_0^2} \text{ (遷移時間)} \quad (9)$$

R.P. のポーラログラムは(7)であり、C.P. のそれは(8)の  $C(o, t)$  をネルンスト式に代入して得られる。

さて、これらの値は  $D, T, C^0, n, V_0, I_0$  など多くの実験条件に依存するから、今原型に相似で、しかも実験条件に依存しない正規化された模型を作りこれについてプログラムすれば演算は一回ですむ。そのため次の変換を試みた。

$$\text{変換 : } q' = C/C^0 \quad (10)$$

$$s = \sqrt{p/D} \quad (11)$$

$$\rho' = p t \quad (12)$$

ここに  $p$  は各型式のボルタメトリの、それぞれの分極速度を等価的に現わす量で分極パラメーターと呼んでおこう。R.P., C.P. では夫々、

$$R.P. : p_{R.P.} = \frac{nF}{RT} V_0 \quad (13)$$

$$C.P. : p_{C.P.} = \frac{I^2_0}{C^0^2 n^2 F^2 D} \quad (14)$$

この変換によつて上記の問題は次の如く Normalize される。

$$\text{基本式 : } \frac{\partial q'}{\partial \rho'} = \frac{\partial^2 q'}{\partial s^2}, q'(0, s) = 1, q'(\rho', \infty) = 1 \quad (15, 16, 17)$$

$$\text{境界条件 : R.P. ; } q'(0, \rho') = \exp(-\rho') \quad (18)$$

$$C.P. ; \left( \frac{\partial q'}{\partial s} \right)_{s=0} = 1 \quad (19)$$

$$\text{解} : \quad \text{R.P.} ; \left( \frac{\partial q'}{\partial s} \right)_{s=0} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \phi((\rho')^{1/2}) \quad (20)$$

$$\text{C.P.} ; q'(0, \rho') = \left( 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} (\rho')^{1/2} \right) \quad (21)$$

$$= 1 - \sqrt{\frac{\rho'}{\rho' \tau}} \quad (22)$$

但し  $\rho \tau$  は  $\tau$  の変換形で

$$\rho \tau = \frac{\pi}{4} \quad (23)$$

使用したアナログコンピューターは低速度型、Hitachi Nuclear Power-plant Simulator であつて、アナログ量の最高出力は 100 V、演算時間は 60 秒内外が望ましいので  $q'$  及び  $\rho'$  をこの範囲におさめるため換算係数を入れておく。

$$\text{変換} : q = \alpha q' = \alpha C / C^0 \quad (24)$$

$$s = \sqrt{P/D} x \quad (25)$$

$$\rho = \beta \rho' = \beta p t \quad (26)$$

$$\text{基本式} : \frac{\partial q}{\partial \rho} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial^2 q}{\partial s^2} \text{ または } \frac{\partial q}{\partial \rho} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial f}{\partial s} \quad (27)$$

$$q(0, s) = \alpha, q(\rho', \infty) = \alpha \quad (28, 29)$$

$$\text{但し } f = \frac{\partial q}{\partial s}$$

$$\text{境界条件} : \text{R.P.} ; q(0, \rho) = \alpha \exp(-\rho/\beta) \quad (30)$$

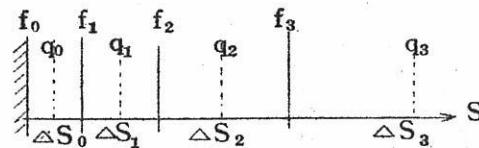
$$\text{C.P.} ; \left( \frac{\partial q}{\partial s} \right)_{s=0} = \alpha \quad (31)$$

$$\text{解} : \quad \text{R.P.} ; \left( \frac{\partial q}{\partial s} \right)_{s=0} = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \phi((\rho/\beta)^{1/2}) \quad (32)$$

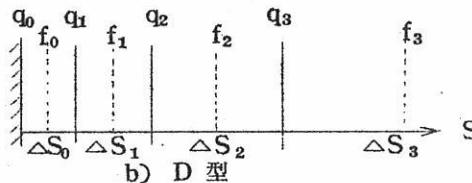
$$\text{C.P.} ; q(0, \rho) = \alpha \left( 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} (\rho/\beta)^{1/2} \right) \\ = 1 - \sqrt{\frac{\rho}{\rho \tau}} \quad (33)$$

$$\rho \tau = \frac{\pi}{4} \beta \quad (34)$$

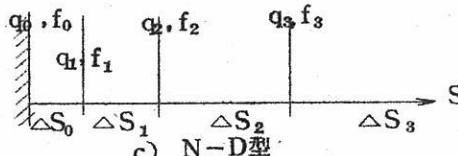
アナコンの模擬できる、時間に関する常微分方程式に(27)を直すため、 $s$ を階差で置き換える。今分極過程で、濃度 $q$ に変化が認められる範囲の電極からの有効距離 $\Delta S_e$ を百等分し、これの $n_i$ 個づつより作った $\Delta S_i$ で $\Delta S_e$ をN区間に分け、各区間内では $q_i$ 及び $\rho_i$ に変化がないものとして(27)を $N+1$ 個の $s$ に関する常微分方程式に分解した。従つて $\Delta S_i = \frac{\Delta S_e}{100} \times n_i$ ,  $\sum n_i = 100$ である。そのさい $f_i$ と $q_i$ が区間内で占める位置は第1図の如く3種類に分ける事ができる。a)は境界条件としてfluxが規定される問題(Neumann問題)<sup>6)</sup>に便利であり、b)は界面での $q$ が規定される問題(Dirichlet問題)<sup>6)</sup>、c)は界面での $f$ と $q$ の特定関係が規定される問題に便利であろう。こゝでは便宜上、N型、D型、N-D型としておこう。R・P・は鋸歯状波形の電位を通じて界面の濃度を指数的に、C・P・では定電流電解により界面fluxを一定に規定する境界条件によるから前者はD型、後者はN型でとく。基本式(27)(28)(29)は1図より、D型、N型につき、次の如き連立階差常微分方程式に分解される。



a) N型



b) D型



c) N-D型

1 図

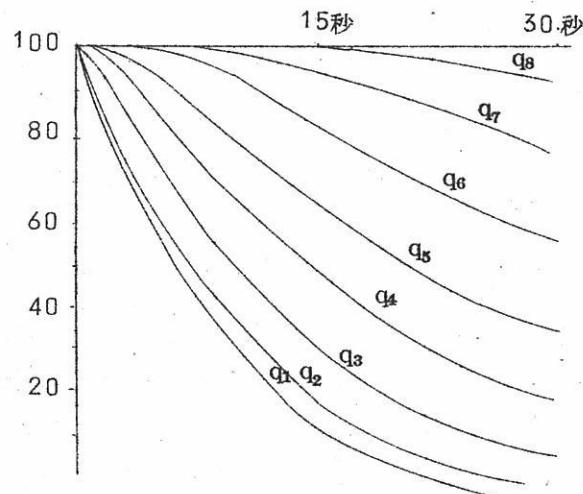
$$N\text{型}: \frac{dq_0}{d\rho} = \frac{1}{\beta \Delta S_0} (f_1 - f_0^*) = \frac{1}{\Delta S_0} \left[ \frac{q_1 - q_0}{\beta \left( \frac{\Delta S_1 + \Delta S_0}{2} \right)} - \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial q}{\partial s} \right)_{s=0}^* \right] \quad (35)$$

$$\frac{dq_1}{d\rho} = \frac{1}{\beta \Delta S_1} (f_2 - f_1) = \frac{1}{\Delta S_1} \left[ \frac{q_2 - q_1}{\beta \left( \frac{\Delta S_2 + \Delta S_1}{2} \right)} - \frac{q_1 - q_0}{\beta \left( \frac{\Delta S_1 + \Delta S_0}{2} \right)} \right] \quad (36)$$

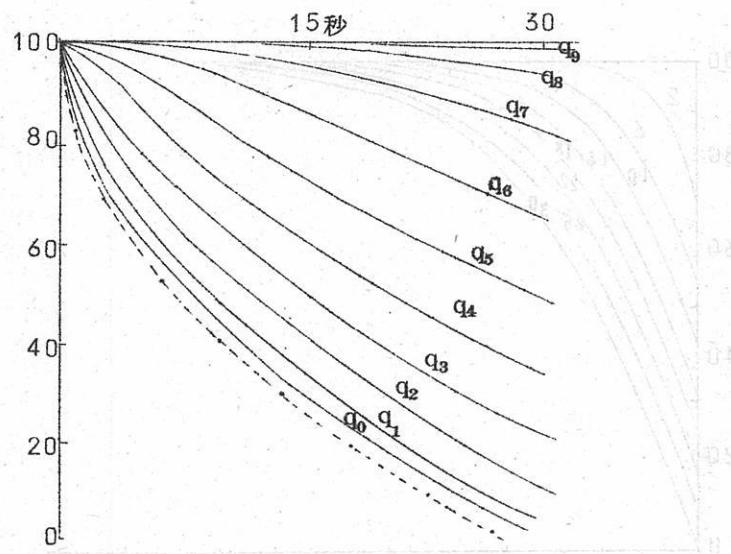
大きくとる方が良い。故に  $n_i$  を次の如く選んだ。

i	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$n_i$	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0	6.0	9.0	14.0	19.0	40.0

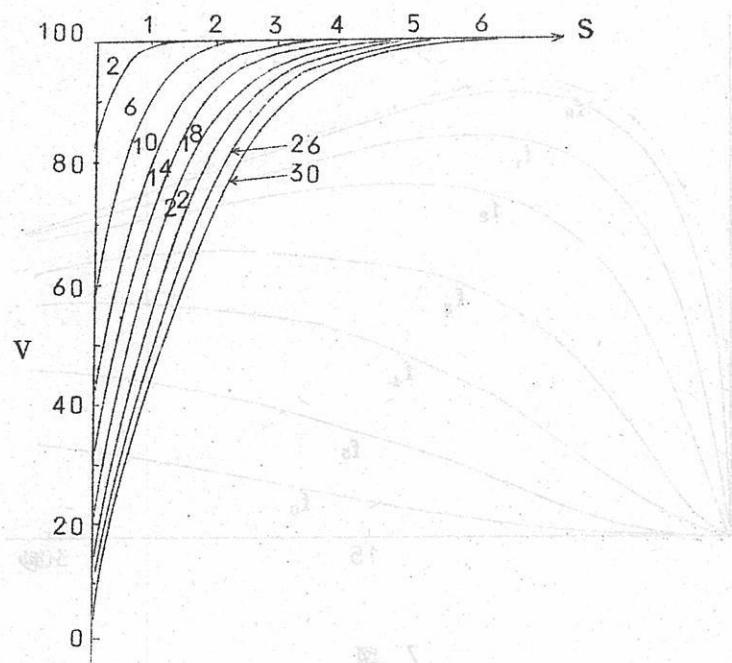
以上の如くして決められた  $\alpha, \beta, \Delta S_i$  より  $K^D K^N$  の各値により、係数器をセットした。2図において積分器0～10の初期値に100Vを、R.P.の境界条件入力  $q_0^*$  に(30)で現わされる、指數函数発生器よりの出力を、またC.P.の境界条件入力( $\partial q / \partial S$ )\*に100Vを印加して30秒演算した。積分器0～10の出力  $q_0 \sim q_{10}$  を時間  $t$  に対して記録したものが3,4図であり、時間をパラメーターにして電極よりの距離  $S$  に対して記録したのが5,6図である。またR.P.の場合加算器2, 4, ..., 18, 20の出力(f flux  $f_0, f_1, \dots, f_{10}$ )を時間に対して記録したのが7図である。4図と7図の点線は、(32)(33)で示されるR.P., C.P.のラプラス変換による解析的な解であり、黒点は1図を用いてアナコンにより得た  $f_i$  及び  $q_i$  を境界まで外挿して求めた値であり両者の一致は良好であるから、上記の方法による計算が可能である事が分つた。



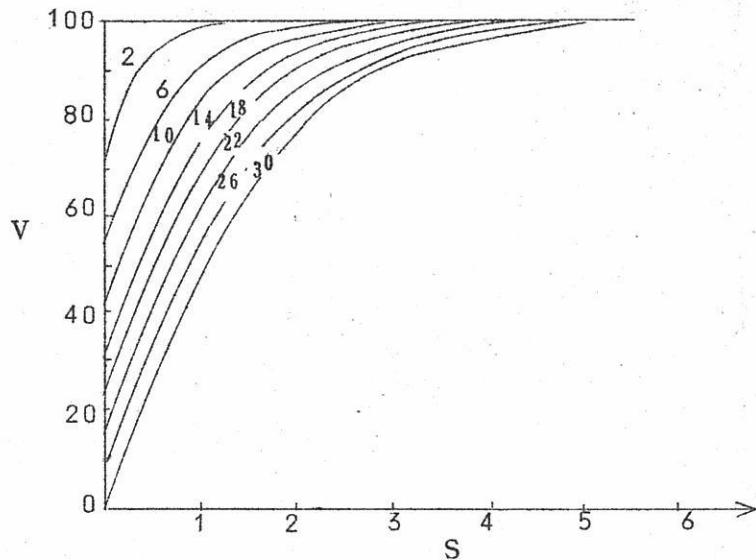
3 図



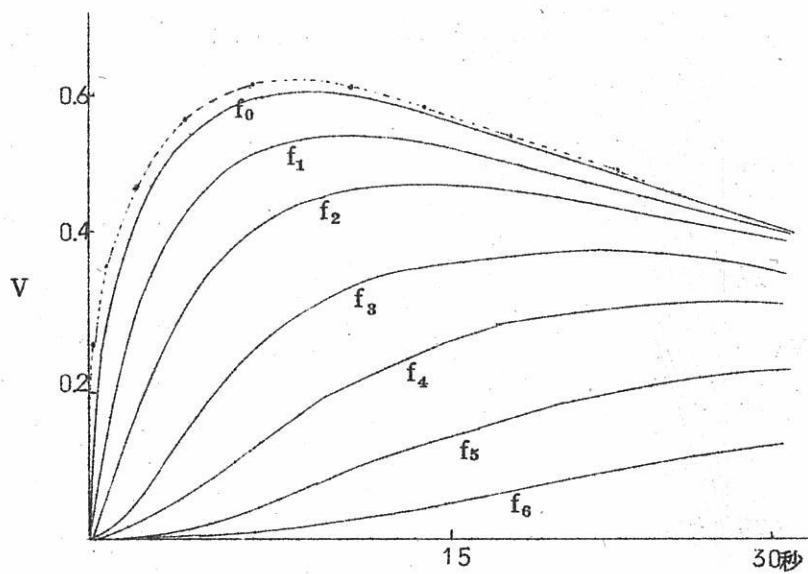
4 図



5 図



6 図



7 図

## 2. 析出金属活量の過渡的変化の解析

析出金属活量の過渡的変化形はH型でも、K-L型でもなく、実際には高温での二次反応や浴への溶解のため、復極条件に具体的に依存した複雑な函数であろう。析出金属は○から、極表面がおおわれるとともに増加していくから、境界条件として界面濃度を規定するのに、(4)の如く電位だけを通じて一義的に行う事はできず、もう一個新しい変数 $\varphi(t)$ が介入してくる。 $\varphi(t)$ の微視的な物理的意味はさしあたりさておいてその効果はネルンスト式的にあるまう所の還元態の濃度項に相当し下式によつてEとC(o.t)より算出される値としておく。

$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \ell_n \frac{C(o.t)}{\varphi(t)} \quad (45)$$

$$\text{但し } E_o = E_e - \frac{RT}{nF} \ell_n C \quad (46)$$

ここで $E_e$ はバルク濃度Cの液につけた、析出金属と同種のマツシブな金属が示す平衡電位である。故に質的特性値を求めるためのR.P.では境界条件は(45)と

$$E = E_i - V_o t \quad (\text{R.P.の電解条件})$$

となり、(4)の代りとして

$$C(o.t) = \varphi(t) \exp \frac{nF}{RT} (E_i - E_o) \exp - \frac{nF}{RT} V_o t \quad (47)$$

になる。

したがつて、実測のポーラログラムから、各種の復極条件( $^{\circ}\text{C}$ ,  $V_o$ ,  $I_o$ )を変数として、 $\varphi(t)$ を観測して、経験的な関数係をつかめば、 $\varphi(t)$ の中味は問わざともこれを媒介にして、質的特性値と $E_o$ の理論的関係を明らかにすることができる。勿論解であるポーラログラムから、そのような解を実際に与えた所の境界条件中の $\varphi(t)$ を逆算するのは困難である。しかし実測のポーラログラム自身が界面でのflux、即ちNeumannの境界条件であるから、先に示したN型のプログラムを、実測のポーラログラムで駆動して、 $q_0$ ～ $q_{10}$ を求め、外挿して界面の濃度 $C(o.t)$ を変換により求めれば、(47)(46)より得た下式に従つて実際の $\varphi(t)$ を算出する事ができる。

$$\varphi(t) = \frac{C(o.t)}{C^0} \exp \frac{nF}{RT} (E_e - E_i) \exp \frac{nF}{RT} V_o t \quad (48)$$

なお実測のポーラログラム  $i^*(t) = n F A D \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0}^*$  をアナコン入力用の  $(\partial q / \partial s)_s=0$  に変換するには変換式に従つて、

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial c}{\partial s} \frac{\partial s}{\partial x} = \frac{^\circ C}{\alpha} \sqrt{\frac{p}{D}} \frac{\partial q}{\partial s}$$

であるから

$$\left( \frac{\partial q}{\partial s} \right)_{s=0}^* = \frac{\alpha_i^* (\varphi/\beta) R^{1/2} T^{1/2}}{n^{3/2} F^{1/2} V^{1/2} A \sqrt{D} {}^\circ C} \quad (49)$$

によつて  $i^*(t)$  より得られる。

### 3. 電極の幾何的特異性と分極速度

電極の直經と表面のアラサの特異性を無視して平滑な無限平面電極として取扱つて差支えないような分極が終了した時に拡散層の厚さを与える分極速度の式を特異性のディナンションを変数として一般式の形で与えれば一応の前進であろう。我々のモデルに関する限り次の様にして得る事ができる。アラサの山の高さを  $h$ 、極直徑を  $R$  とする。5図、6図より分極終了時 (R.P. では  $i$  が  $i_p$  の  $2/3$ 、C.P. では  $t$  が経過後) 5%の変化の生じている  $q$  を与える  $S_5$  は、

R.P. ;  $s_5 = 4.0$ , C.P. ;  $s_5 = 2.0$  である事が分る。これに相当する距離  $x_5$  と、これを与える分極速度の一般的な関係は (11) より 従つて

$$R.P. ; x_5 = 4.0 \sqrt{\frac{RTD}{nFV_0}} \quad (50)$$

$$C.P. ; x_5 = 2.0 \frac{C^0 n F D}{I_0} \quad (51)$$

故に、 $x_5$  が  $h$  の  $100/5$  倍、 $R$  の  $5/100$  倍になるような  $V_0$  と  $I_0$  の範囲は

$$20h \leq x_5 \leq \frac{5}{100} R \quad (52)$$

(52) と (50) (51) より与えられる事になる。

#### 4. 相当分極状態

等しい分極パラメーター(10) (11) (12)で定義)を与える分極速度は、等しい拡散状態を現出するから、これを担当分極状態と呼ぶとして今各種型式のボルタナトリ一間に“等価な分極速度”を考える事ができる。C.P., R.P.におけるそれを  $I_0^e$ ,  $V_0^e$  とする  
とその間には

$$P_{C.P.} = P_{R.P.}$$

であるから、

(13) (14)より、従つて

$$\frac{V_0^e}{I_0^{e^2}} = \frac{R T}{C^{02} n^3 F^3 D} = \chi$$

なる関係が成立する。この担当分極状態を使うと前記二問題の研究順序は一応次の通り行う事ができる。C.P.では、Nenvenet 式を境界条件に用いないから  $\chi$  には未知の活量の過渡変化の効果は入らない。従つてまず  $\chi$  を実際の条件で A.C.C.P.によりスペクトルの形で測定して量的特性値としてのその挙動を明らかにする。roughness や edge の効果以外に、非可逆、対流、不均一析出の実際的な効果を明らかにして線型拡散を与える  $I_0$  の範囲を実際にもとめる。次にこの範囲を、担当分極状態の関係式を用いて  $V_0$  の範囲に変換する。R.P.では、このように量的特異効果の分離された状態で質的特性値に対する活量変化の効果を研究しなければならない。これの逆、すなわち R.P.における活量の特異効果の解析から出発する事はできない。何故なら、R.P.の拡散方程式の解には、boundary としてネルンスト式を用いているから、いまだ未知である活量の特異効果と量的特異効果の両方がポーラログラム中に混合されているからである。

## まとめ

固体電極ポーラログラムの解析法の研究を進めるに当つて，予備的考察を行つた。

すなわち

- I) 質的及び量的特性値に関する現在の問題点を，もつとも簡単な電極反応のモデルに基づいて提起した。
- II) これの解決のため，ポーラロのプロセスのアナコンによるモギを試み，その一般的方法を詳細に述べた。
- III) その結果にもとづき，これら二点の解析のための定量的な方式について意見を述べた。
- IV) 分極パラメーター  $p$  の概念を用いて，今後の実験の方向における 2 問題点の相互関係を考えてみた。  
(昭和 39 年 4 月 21 日 受理)

## 文献

- 1) 西 朋太・一瀬光之尉 電化, 32, 155 (1964)
- 2) T.B.Reddy, Electrochim. Tech., 1, 325 (1963)
- 3) W.H.Reinmuth, Anal.Chem., 33, 485 (1961)
- 4) H.A.Laitinen, H.C.Gauer
- 5) P.Delahay, "New Instrumental methods in Electrochemistry" (1954), Interscience Pub., N.Y.
- 6) 山内恭彦, 物理数学, 岩波

## イルメナイト・スラグに関する研究

阪大工 石野俊夫, 田村英雄  
土肥昭二, 栗田隆夫

### 要旨

イルメナイト原鉱を炭素材に依つて還元し, 原鉱中の鉄の酸化物を金属鉄として分離し, チタン含有率の高い鉱滓の製造研究で先ず熱力学的に原鉱中の各元素の還元温度を検討し, 実験的には還元温度, 添加熔剤, 添加炭素量及び炭素材の種類等と還元分率との関係を測定した。

### 緒言

本研究はチタン原鉱の有利な処理により,  $TiO_2$ ,  $TiCl_4$ ,  $Ti$  等をより経済的に製造せんとする目的のもので, 更にチタン貪鉱の利用即ち我が国の豊富な資源である処の砂鉄をば適当に処理する事により, 共存する他の有用元素の活用によりそれの原鉱価値を上昇せしめ, チタン資源の増大をはかる終極の目的とするものである。

### 熱力学的考察

イルメナイトの還元処理に於ける, 原鉱中の各元素の酸化物の還元反応をば第1表の如き考へて, この反応の平衡恒数を下に示すNernst の式により算出。

$$\log K_p = - (Q - 4.576 T) + \sum n \cdot 1.75 \log T + \sum n \cdot C$$

次にこの  $K_p$  を温度に就いて図示した。第1図。このグラフより  $\log K_p = 0$  即ち各反応が右へ進行すべき温度を求めた。即ち  $FeO$  及び  $Fe_2O_3$  等の還元は  $677.7$ ,  $712.5^\circ C$  と比較的低温にて可能であるが,  $TiO_2 : 1217.2^\circ C$ ,  $SiO_2 = 1337.5^\circ C$ ,  $MnO : 1401.5^\circ C$  とやゝ高温に。更に  $MgO : 1884.5^\circ C$ ,  $Al_2O_3 = 2062.3^\circ C$ ,  $CaO : 2326.9^\circ C$  とより困難となる事が明らかにされた。

炭化物の生成は  $Fe$ ,  $Ti$ ,  $Mg$  以外のものでは還元反応より幾分低い温度で可能となり,  $TiO_2$  の場合では  $Ti_2O_3$ ,  $Ti_3O_5$ ,  $TiC$ ,  $TiO$ ,  $Ti$  の順に高温を要する事が認められた。

生石灰，その他

	灼減	CaO	MgO	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	HCl不溶残
生石灰	2288	73.31	0.72	1.11	0.57
マグネサイト	47.19	1.15	44.75	0.62	6.36

食 塩	
水 分	0.05
NaCl	99.73
その他	0.22
$\text{H}_2\text{O}$ 不溶残	—

炭酸ソーダ	
水 分	16.95
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	81.35
$\text{NaHCO}_3$	0.53
NaCl	0.32
$\text{H}_2\text{O}$ 不溶残	0.85

炭素量

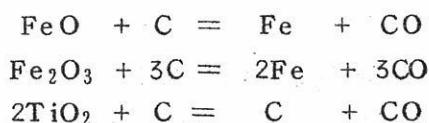
還元に要する炭素の量は第3表に示すが如き反応によるものと仮定して、その理論量を求めた。原鉱 100g に対して 炭素 11.29g

之を各炭素材の固定炭素量に換算すると、木炭：15g、コークス：16g となる。

低温還元

先ず最初にエレマ炉を用い、1000  
～1300°C の範囲に於ける還元を試  
みた。その結果、第4表の如く何れも  
反応を認めず、わずかに試料が焼結さ  
れた程度に止まった。

第3表 還元反応



第4表

No.	原鉱g	木炭g	生石灰g	マグネサイトg	温度°C	時間 hr	概要
1	200	30	8	4	1000	1	反応せず
2	〃	〃	14	10	1100	1.5	〃
3	〃	〃	18	10	1200	2	〃
4	〃	〃	28	24	1300	2.5	〃

高温還元

間接電弧炉を用い、1600°C 以上の高温還元を行つた。反応後の分析は、slug の

一定量を  $\text{NaCO}_3$  にて熔融分解し、Ti 及び Fe を分離したものを重量法により合量、塩化第二鉄による滴定で Ti を定量し、その差を Fe として求めた。

(1) Flux として  $\text{CaO}$  及び  $\text{MgCO}_3$  を用いた場合。

その結果は第5表に示す。

こゝに云う熔融率、分離率、等は第6表の如く計算した値である。

この場合熔融率が 55 ~ 60 % で下部は何等反応の進行を認めず、特に slug の粘度が高い為か、反応途中にて原料を補給した場合は最後までそれが層状を呈していた。本実験では生成した Fe は篩のみによつて分離した。

統いて還元時間を延長し、添加の炭素量を増加してその影響を検べたが、第7表の如く大した変化も認められなかつた。本実験以後は磁力選別による。

第6表

$$\text{熔融率} = \frac{\text{坩堝内容物 (g)} - \text{未熔融物 (g)}}{\text{坩堝内容物 (g)}} \times 100 \%$$

$$\text{Fe 分離率} = \frac{\text{原鉱中 } \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{鉱滓中 } \text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{原鉱中 } \text{Fe}_2\text{O}_3} \times 100 \%$$

$$\text{理論 } \text{TiO}_2 = \text{Fe 分離率を } 100 \% \text{ とせる時の鉱滓中の } \text{TiO}_2 \%$$

$$\text{TiO}_2 \text{ 収率} = \frac{\text{分析 } \text{TiO}_2 \%}{\text{理論 } \text{TiO}_2 \%} \times 100 \%$$

(2) Flux  $\text{CaO}$  のみの場合

(1) の結果より  $\text{MgCO}_3$  の量が反応率の低下と関連せる如く認められたので、次に  $\text{CaO}$  のみに就いて行つた。(第8表)

No. 13 の実験の如く原鉱のみでは最低の熔融率を示すが、極く少量の  $\text{CaO}$  の添加により反応は非常に容易となり、肉眼観察では  $\text{CaO}$  の増加は熔融物の粘度を減少する事が認められた。

(3) 炭素材の種類による還元力の比較

第9表に示す、大体に何れも  $\text{CaO}$  10 % を添加した場合が反応状態も良好であつて、この程度の高温では何れの炭素材も大差ない事が明らかである。

表中  $\text{TiO}_2$  の収率が 100 % を超過しているものもあるが、これは Ti を定量して之より  $\text{TiO}_2$  を換算したもので、低級酸化物及び炭化物の幾らかが生成してい

第5表

No.	原鉱 g	木炭 g	生石灰 g	マグネサイト g	反応温度 °C	時間 hr	熔融率 %	スラッシュ分析結果 TiO <sub>2</sub> % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe分離率 %	理論TiO <sub>2</sub> %	TiO <sub>2</sub> 收率 %
5	100	15	7	5	1400 ~1500	1	56.5	64.5 26.54	40.4	77.8	82.9
6	"	"	9	5	"	"	59.9	64.0 23.16	47.9	76.0	84.2
7	"	"	10	6	"	"	57.6	61.1 24.60	44.8	74.5	82.1
8	"	"	12	9	"	"	"	61.4 2.290	48.5	72.2	85.0
9	"	"	14	12	"	"	55.0	58.1 19.70	55.7	68.2	85.1

第7表

10	100	15	7	5	"	2	65.6	73.9 73.6	11.6 11.3	74.9 75.0	77.8 81.4
11	"	20	"	"	"	"	60.9	"	"	"	"
12	"	25	"	"	"	"	52.3	76.3 83	8.3	"	"

第8表

13	100	15	0	0	"	1	42.7	73.1 73.3	21.9 13.3	51.7 70.1	88.6 85.8
14	"	"	2.5	"	"	"	"	100. 74.1	"	"	"
15	"	"	5	"	"	"	"	"	79.9 0.2	99.9 0.2	83.0 80.5
16	"	"	7.5	"	"	"	"	"	"	"	"
17	"	"	10	"	"	"	"	78.6 74.7	0.9 6.3	99.8 85.7	78.2 76.2
18	"	"	12.5	"	"	"	"	"	70.0 6.8	83.7 84.7	100.6 98.4
19	"	"	15	"	"	"	"	"	6.0.0 6.27	73.8 71.8	94.9 83.5
20	"	"	17.5	"	"	"	"	"	"	81.4 70.0	"
21	"	"	20	"	"	"	"	"	"	"	89.6

第9表

#	原鉱 g	木炭 g	コークス g	生石灰 g	反応温度 ℃	反応時間 hr	スラグ分析結果		Fe分離率 %	理論TiO <sub>2</sub> %	TiO <sub>2</sub> 收率 %
							TiO <sub>2</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %			
22	100	15		10	1400~1500	1	100	78.6	0.9	99.8	78.2
23	"	"		15	"	"	74.7	6.3	85.8	73.8	98.4
24	"	"		20	"	"	62.7	8.3	84.7	70.0	94.9
25	"	"	16	10	"	"	78.4	6.3	85.8	75.0	104.0
26	"	"	16	15	"	"	68.9	8.0	82.0	71.0	97.0
27	"	"	16	20	"	"	61.7	7.0	84.3	67.4	91.6

る事が推定される訳である。

No. 22は分離された Fe が殆んど 1 ツの塊となつていた為にこの様な良い結果が得られたものと思う。

(5) アルカリ塩の flux を用いた場合

第 9 表に示す如く大体 7.5 % 以上のものが良好な結果を与えた。

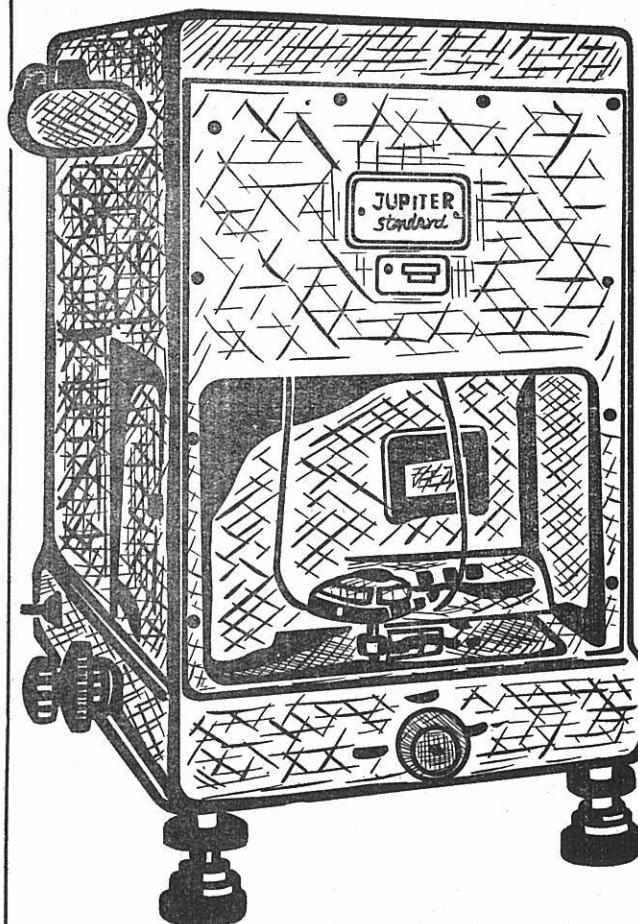
以上 要約するならば、アーチ炉にてイルメナイト原鉱を炭素還元した結果、少くとも 1500°C 以上の高温に於て CaO を添加剤として用いる還元法により、原鉱中の Fe の分離は大体達せられる。還元剤用炭素材としては木炭、コークス何れも大差がない事、 $TiO_2$  の収率が 100 % を超過せる値で導かれる事は本実験に用いた分析法より考えて、低級酸化物の生成を推定する資料となるものであつて、これらが後の工程の硫酸処理又は塩素化等の難易度と密接な関係をもつ事より興味ある問題であると思考する。

(昭和 39 年 4 月 22 受理)

## 文 献 紹 介

- $\text{AlF}_3 - \text{NaF} - \text{Al}_2\text{O}_3$  系融液の分子構造状態  
に関する問題について ..... 419
- $\text{LiF}-\text{AlF}_3$  および  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Li}_3\text{AlF}_6$   
系融液の粘度 ..... 429

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

# AlF<sub>3</sub>-NaF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系融液の分子構造状態に関する問題について

B.F.Yudin and V.P.Mashovets

Zhur.Priklad.Khim. 36 [6]

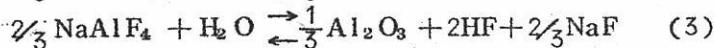
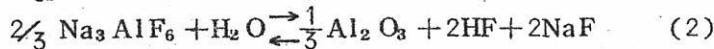
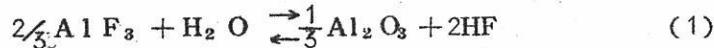
1244~1250 (1963)

AlF<sub>3</sub>-NaF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の構造、すなわちそのイオン組成や分子組成については従来再三論議されてきたのであるがしかし、現在流布されている仮説のどのひとつも直接的な実験的根拠を有しない。

熱力学をもつても、この問題を一意義的に解決することはできないで、反対に熱力学的研究に際しては、先ず第一に反応温程の最初と最後の成分をきめることが必要である。

それにもかゝらず熱力学的計算を行なうことによつて、あたえられた最初の化合物から生ずる、ある生成物の構造がどの程度妥当であるかを知ることができる。起り得ると考えられる反応過程の平衡恒数を比較することによつて、一定のイオン構造に対応するところのある分子的な結合形式の構成が妥当であるかどうかを明らかにすることが出来る。

以下に導かれた計算は、つぎに示す平衡関係に対する著者らの既報の研究結果〔1〕と、研究を行なつた反応〔2〕に参加する各成分の熱力学的諸関係の数値に基いている。



$\Delta Z_T$  の値は熱力学の方二法則における基礎的な関係式

$$\Delta Z_T = \Delta H_T - T \cdot \Delta S_T \quad (4)$$

に基いて計算し、平衡恒数の値は、等温条件における化学反応式に基いて計算した。

$$-RT \ln K_a = \Delta Z_T \quad (5)$$

ナトリウムメタフルオアルミン酸塩の熱力学的関数を著者らは AlF<sub>3</sub> と NaF との関

---

(訳 京大工 山 手 有)

数の和として求めた。〔1〕

この計算に際しての誤差は、クリオライトの場合に著者らが確認したところでは10%を越えることはなかつた。

### 熱的安定性

化合物の熱的安定性は、物理化学的な分析データに応じて、受け入れることのできるある種の様式に従う熱解離度によって定量的に決定される。

基礎成分、 $\text{NaF}$ ,  $\text{AlF}_3$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の安定性についてはここでとりあげて調べることをしないが、それは  $T = 1300^\circ\text{K}$  ではこれらの化合物の元素への解離は起らないからである。今までのところ、クリオライト融液の安定性に対して寄せられる関心はきわめて大きいものがある。

abramovとSatrudniki (3) はクリオライトが  $\text{AlF}_3$  と  $\text{NaF}$  とに解離する場合の解離度を決定した。 $\text{Al}_3 - \text{NaF}$  系における相当分子容曲線に基いて行なわれたこの方歩の詳細は次に簡単にまとめて示すこととする。相当分子容曲線上にはクリオライトに対応するところの深い谷で示される極小値を有する。(図1)  $\text{AlF}_3$  と  $\text{NaF}$  が理想融液を形成するとすれば相当分子容は直線ABにしたがつて変化しなければならないであろう。また  $\text{NaF}-\text{Na}_3\text{AlF}_6$  系および  $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3$  系が理想融液であつて、対応するクリオライトがそれぞれ簡単な弗化物に解離しないとすれば相当分子容は直線ACおよび直線BCにしたがつて変化しなければならない。

線分ECとDCの比は数量的にクリオライトの解離度に等しくなる。

すなわち

$$a_K = \frac{EC}{DC} \quad (6)$$

このような方法によつて Abramov と Sotrudniki (3) は  $\alpha_K = 0.15$  を得た。

Grotgeim (4) は  $\alpha_K$  の種々の値から得られるクリオライトの液相線を示す式を、実験的に決定される液相線と比べることによつてクリオライトが簡単な弗化物に分れる場合の解離度を求めようと試みた。

液相線(クリオライトに対する)は次式によつて表わされる。

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} - \frac{R}{4Hnf} \ln a_{\text{Na}_3\text{AlF}_6} \quad (7)$$

ただし  $a_{\text{Na}_3\text{AlF}_6}$  一活量  $4Hnf$  — クリオライトの融解熱

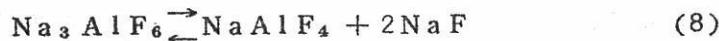
$T_0$  — 解離現象を示さないクリオライトの仮想的融液温度である。 $T_0$  は(7)式にし

たがい、Tとして、実験的にきめられるクリオライトの溶融温度を代入することによって求めることができる。

$a_{\text{Na}_3\text{AlF}_6}$  を  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3$  系におけるクリオライトのモル分率  $n_0$  と  $\text{NaF}$  または  $\text{AlF}_3$  で希釈されたクリオライトの解離度  $a_i$  とで表わすことにより Grot geim [4] は (7) 式にしたがつて液相線を求める理論式を導いた。

$a_i$  なる数値は純クリオライトの解離度  $a_K$  によって決定され、 $n_0$  は上にえらんだ様式にしたがう解離の平衡恒数によつて提唱されたいくらかの解離形式をとりあげた結果、Grot geim はクリオライトが簡単な弗化物に分離する場合に  $\alpha_K = 0.07$  のところで液想線をあらわす理論曲線が実験的方法を用いて決定される曲線ともつとも良く一致するものであることを見出した。mashovets novikov [5,6] は簡単な弗化物へのクリオライトの解離度を熱力学的に計算し、 $\alpha_K = 0.068$  なる数値を見出したがこれは Grot geim の結果と非常によく一致している。

しかし現在ではクリオライトの解離現象は次の式によつて表わすのが妥当である。



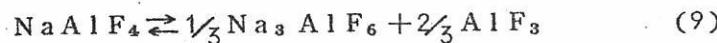
Frank と Faster [7] は相当分子容曲線に基いて(上述の方法) (8) 式にしたがうクリオライトの解離度を  $\alpha_K = 0.35$  とめた。

Grot geim [4] は理論的液相線と実験的液相線を比較することによつて (8) 式にしたがうクリオライトの解離度は  $\alpha_K = 0.3$  であることを明らかにした。著者らは Obraien と Kelly [8] の最近のデータに基いて、クリオライトの融解熱に対する修正を行なつた上で、Grot glim の計算を追試した結果、 $\alpha_K = 0.2$  において、もつとも良く一致した液相線を得た。

しかしこれらの計算では  $\text{NaF}-\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{NaAlF}_4$  系を理想融液と仮定しており、また融液が絶対的に安定であるという仮定を用いたために、計算の精度はあまり良くないようである。

著者ら [1] は  $\text{AlF}_3-\text{NaF}$  系と水蒸気との平衡を測定した結果に基いて (8) の過程に対して  $\alpha_K = 0.061$  を得た。

著者らの得た結果がさきに引用したすべての結果と相違している。→原因是液相曲線についての平衡を計算する方法や相当分子容曲線についての平衡を計算する方法がメタ弗系アルミニン酸塩のクリオライトと弗化アルミニウムへの解離現象を考慮にいれていないことにある。



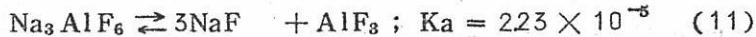
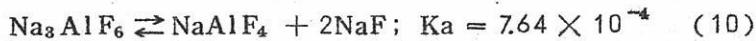
しかもこの原因はきわめて大きい因子として入つてくる。

$\text{NaAlF}_4$  の解離度は (9) 式にしたがうとすれば  $\alpha_m = 0.651$  なる値を入れると著者らのデータに良く一致する。

$\alpha_m$  の値を大きくとると実際のクリオライトの解離度は必然的にこの程度にはげしく低下するのである(数値計算法と比べて)。

熱力学的計算は実存の化合物すなわち、すでに解離してしまつた化合物に対して得られた実験結果に基いて行なわれており、したがつて、メタ弗系アルミン酸塩の絶対的安定性という仮定を必要としない。クリオライトと多弗系アルミン酸塩の解離度を知ることによつて  $1300^{\circ}\text{K}$  における化学量論的クリオライト組成が決定される。

このようにしてクリオライトの解離は次の二つの反応形式によつて表わされる。



これらの2種類の反応過程は両立して進行する。

(10) の反応が行なわれる場合には 1モルのクリライトから  $x$  モルが分離され、そして (11) の反応過程が進む場合に  $y$  モルが分離されるとすれば、化学量論的組成である  $\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$  の解離に対する化合物のモル数は次の関係によつて決定される。

$$n_{\text{Na}_3\text{AlF}_6} = 1 - x - y$$

$$n_{\text{NaAlF}_4} = x$$

$$n_{\text{NaF}} = 2x + 3y$$

$$n_{\text{AlF}_3} = y$$

反応 (10) と反応 (11) の平衡恒数の値を利用すると、次の二組の方程式が得られる。

$$\frac{(2x+3y)^2 x}{(1-x-y)(1+2x+3y)^2} = 7.64 \times 10^{-4}$$

$$\frac{(2x+3y)^3 y}{(1-x-y)(1+2x+3y)} = 2.23 \times 10^{-5}$$

これを解くと  $x = 0.050$  および  $y = 0.012$  が得られる。得られた数値を (12) の関係式に代入すると、 $1300^{\circ}\text{K}$  における  $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$  融液の平衡組成が得られる。

$$n_{\text{Na}_3\text{AlF}_6} = 0.938m$$

$$n_{NaAlF_4} = 0.050m$$

$$n_{NaF} = 0.136m$$

$$n_{AlF_3} = 0.012m$$

または、モル分率で表わすと

$$NNa_3AlF_6 = 0.826$$

$$NNaAlF_4 = 0.044$$

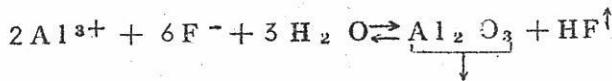
$$NNaF = 0.120$$

$$NAIF_3 = 0.010$$

したがつて、 $3NaF \cdot AlF_3$  融液中における  $AlF_3$  の含有量はきわめて小さく、わずか 1モル%にすぎない。融液中に  $AlF_3$  を追加すると、遊離した  $AlF_3$  の濃度は増大し、その値はメタフリ系アルミニウム酸塩の場合には 43.4 モル%に達する。しかし  $NaF \cdot AlF_3$  融液中における  $AlF_3$  の活量は  $2.7 \times 10^{-2}$  (10) にすぎない。したがつて  $AlF_3$  が  $Al^{3+}$  イオンと  $F^-$  イオンに解離する場合の解離度はメタフリ系アルミニウム酸塩融液中では、わずかに 0.062 になる。<sup>\*</sup>  $3NaF \cdot AlF_3$  組成の融液中では解離度は  $2.1 \times 10^{-3}$  である。したがつて融液中における  $Al^{3+}$  イオンは事実上存在しないことになる。

そこで、熱力学的解析の結果では、 $AlF_3 - NaF$  系融液は大体において  $Na^+$ ,  $F^-$ ,  $AlF_6^{3-}$ ,  $AlF_4^{2-}$  の各イオンを含み、融液中における遊離の  $Al^{3+}$  イオンはほとんど存在しない。なぜならこのイオンのイオン半径が小さく、荷電の大きいことが  $F^-$  アニオンに対する強力な分極作用をひきおこす原因となるためである。

\* この場合著者らは、次式によつて加水分解過程を表わすことができるので、平衡恒数から決定される活量は融液中における  $Al^{3+}$  の濃度と数値的に等しくなると考えている。

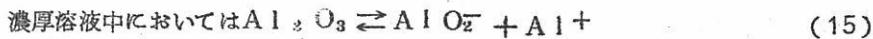
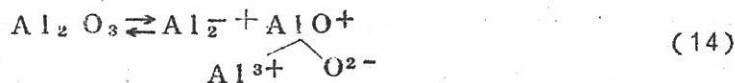


$AlF_3 - NaF$  系フリ化物と  $Al_2O_3$  との相互作用  
フリ化物と酸化アルミニウムの相互作用はクリオライトーバン土系融液の電解理論に対してきわめて重要である。

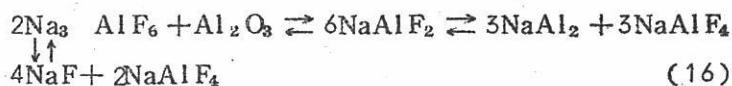
現在では  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を典型的なイオン性化合物であるとみなす。→見解が一般的である。 Fedotiev [10] の説に従えばクリオライトの溶液に際して、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  から  $\text{Al}^{3+}$  イオンと  $\text{AlO}_2^-$  イオンとが形成され、また Allmand [11] の説にしたがえば  $\text{Al}^{3+}$  と  $\text{O}^{2-}$  イオンを生じる。

しかし Mashavay [12, 13] Fedotiev の見解とは別に、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  は崩かいして、 $\text{Al}^{3+}$  と  $\text{AlO}_2^-$  になると考へた。

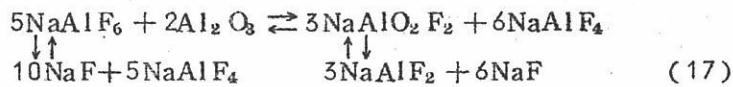
前節においてクリオライト融液中には  $\text{Al}^{3+}$  イオンの存在は妥当性が少ないということが示された。Rolen はクリオメトリ-的方法を用いて(クリオライト中における  $\text{Al}_2\text{O}_3$  融液の研究)融液の温度(凝固点)の低下は非常に希い溶液中では次式にしたがつて行なわれる  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の解離に対応するという見解に達した。



Frank と Foster [14, 15] はイオンの輸率の測定に基いて、(15)式にしたがつて形成される  $\text{AlO}_2^-$  イオンと  $\text{Al}^+$  イオンは  $\text{F}^-$  イオンによつて溶媒和され、その結果それぞれの錯イオン  $\text{AlO}_2\text{F}_2^{3-}$  と  $\text{AlOF}_2^-$  を形成するという結論に達した。このような錯イオンは  $\text{AlF}_6^{3-}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  分子および  $\text{AlO}_2^-$ ,  $\text{AlF}_4^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Na}^+$  の各イオンと動力学的平衡に達し、その結果得られる平衡は次のように表わすことができる。



および



( $\text{AlF}_3$  -  $\text{NaF}$  系弗化物と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  との相互作用による反応の熱力学的特性)

$\text{Na}_2\text{O}$  の熱力学的性質は以前に発表したデータに基いて計算されたものである。

表には  $\text{AlF}_3$  -  $\text{NaF}$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  系において可能と考えられる一連の反応に対する熱力学的計算の結果を示した。表に示した反応式はパン土の解離が上記のすべての反応形式で行なわれるという仮定に基いている。反応 I (表参照) の  $\text{NaF}$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  との相互作用は主としてナトリウムアンミン酸塩が構成される方向にかたよる。

この反応の平衡恒数から 1モルのNaFと平衡にある $\text{Al}_2\text{O}_3$ で飽和した融液中で 0.42 モルの $\text{NaAlO}_2$ を生ずるものとして計算される。

これは非常に大きい数値である。純NaF中には $\text{Al}_2\text{O}_3$ は溶解しないことが明らかになる。

しかしクリオライトを多少添加するだけで $\text{Al}_2\text{O}_3$ の溶解度ははげしく増大し、しかもこの融液は典型的なアルカリ性を帯びる。

反応物のこのような挙動の原因を I の反応機構の中に求めねばならない。恐らく、クリオライトが自己触媒としての役割を果すものと思われる。反応 (16) と (17) は熱力学的に同等である。(17) の反応式にしたがつて、過剰のクリオライトがNaFと  $\text{NaAlF}_4$  に解離するという点に相違がある。この反応過程は上に研究されたものである。

したがつて、表における II および III の平衡は反応 (16) と (17) に対応していく。等価値でありこのことは平衡量の $\text{NaAlO}_2$ を算定することによって確認される。しかしオキシフ化物についてのデータが不充分であるために著者らは $\text{AlOF}_2^-$ と $\text{AlO}_2\text{F}_2^{3-}$ イオンの安定性についてはなにも言うことができない。しかし負イオン $\text{F}^-$ を同じく、負イオン $\text{AlO}_2^-$ に結合させることはあまり妥当性がないように思われる。

高温度において大型多価イオン $\text{AlO}_2\text{F}_2^{3-}$ の溶融はおそらく、反応式 (17) にしたがつて完全に分解され、その結果 $\text{AlO}_2^-$ と $\text{F}^-$ イオンを形成するのであろう。

このほか、(17) 式は (8) 式に従うところのクリオライトの補足的な解離であるとともに熱力学的には (16) 式によつて決定されるという理由で正しくない解離反応である。反応 II の平衡恒数から著者らは、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ で飽和したクリオライトーバン土系融液においては 1モルの $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ に対して平衡状態で 0.062 モルの $\text{NaAlO}_2$ が生ずると計算した。この数値は反応 II の平衡恒数に基いて得られる(表参照)。1モルのクリオライトは 0.43 モルの $\text{Al}_2\text{O}_3$ で飽和されるのでアルミニン酸塩イオンへの $\text{Al}_2\text{O}_3$ の解離度は 9.6% になる。(反応 II の式に従えば、1モルの酸化アルミニウムは解離の結果 1.5 モルの $\text{NaAlO}_2$ を生ずる)

クリオライトーバン土系融液に過剰のフ化アルミニウムを入れるとアルミニン酸塩イオンの量は減少する。このことはメタフ系アルミニン酸塩と $\text{Al}_2\text{O}_3$ の反応の平衡恒数から明らかにされるように、(表中の反応 IV) バン土<sup>o</sup> ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) で飽和された $\text{NaAlF}_4$ 融液中では平衡状態で、1モルの $\text{NaAlF}_4$ に対して 0.087 モルの $\text{Al}_2\text{O}_3$ とわ

ずかに 0.0047 モルの  $\text{NaAlO}_2$  が存在することになる。

したがつてこのような融液中では  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の解離度は 3.6% であり、すなわちクリオライト中における場合のほとんど  $1/3$  である。

著者らは  $\text{AlF}_3 - \text{NaF}$  系融液中で  $\text{Al}_2\text{O}_3$  分子が簡単なイオン  $\text{Al}^{3+}$  と  $\text{O}^{2-}$  イオンに解離する可能性を調べたが、その結果、この場合には非常に半径の小さい、多電荷イオンである  $\text{Al}^{3+}$  は  $\text{F}^-$  イオンと結合して、錯イオン  $\text{AlF}_4^-$ ,  $\text{AlF}_6^{3-}$  および  $\text{AlF}_3$  分子になることが明らかにされた。その場合、 $\text{Al}^{3+}$  イオンと  $\text{O}^{2-}$  イオンに解離した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  とクリオライトの相互作用は反応 V によって示すことができる。

(表参照)

この表から示されるように、 $\text{Na}_2\text{O}$  分子の形成はおこり得ないことが分る。さらに  $\text{NaF}, \text{AlF}_3$  融液中において  $\text{O}^{2-}$  が存在するというより以上に妥当性を欠くと考えられる。(表の反応 VI,  $K\alpha = 10^{-51}$ )

以上の解析に基いて、著者らは  $\text{AlF}_3 - \text{NaF} - \text{Al}_2\text{O}_3$  系においては次のイオン組成が適当であるという結論に達した。

すなわちこれらの各イオンはつぎのとおりである。

$\text{Na}^+$ ,  $(\text{AlO})^+$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{AlF}_6^{3-}$ ,  $\text{AlF}_4^-$ ,  $\text{AlO}_2^-$ ,  $(\text{AlOF}_2^-)$ ,  $\text{NaAlOF}_2$ ,  $\text{AlOF}$ ,  $\text{Al}_2\text{OF}_4$  というような生成物の熱力学的特性については著者らは未知なので、融液中における  $\text{AlO}^+$  イオンや  $\text{AlOF}_2^-$  イオンの安定性やこれらのイオンの濃度については何も言つことは出来ない。ただその存在の可能性について論じ得るにすぎない。

## 結論

- 1) クリオライトの熱解離度を決定する方法がどの程度有効であるかについての考察を行なつた。
- 2) クリオライトが完全に解離する場合の反応形式を究明した。  
3  $\text{NaF}, \text{AlF}_3$  融液中における各種化合物のモル分率を計算し、その結果、遊離の  $\text{Al}^{3+}$  イオンは事実上存在しないことを示した。
- 3) 種々の研究者によつて示されたクリオライト中における  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の解離形式を検討した。その結果、融液中に解離の  $\text{Al}^{3+}$  イオンが存在するという反応形式は熱力学的に妥当でないことが明らかにされた。

- 4)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が  $\text{AlO}^+$  と  $\text{AlO}_2^-$  イオンに解離するというのもつとも妥当であることを示した。  
この場合  $\text{AlO}^+$  イオンは大部分  $\text{F}^-$  イオンと結合して錯イオン  $\text{AlOF}_2^-$  を形成することが示された。
- 5)  $\text{AlF}_3$  の  $\text{Al}^{3+}$  イオンの  $\text{F}^-$  イオンへの解離度はクリオライト中では  $\alpha = 2.1 \times 10^{-3}$  でありメタフリ系アルミニウム酸塩中では  $\alpha = 0.06$  であると推定された。
- 6)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の電離度の評価はクリオライト中とメタフリ系アルミニウム酸塩中でそれぞれ  $\alpha = 0.096$ ,  $\alpha = 0.036$  である。
- 7)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が解離して遊離の酸系イオン  $\text{O}^{2-}$  を生ずるのは妥当でない。
- 8)  $\text{AlF}_3 - \text{NaF} - \text{Al}_2\text{O}_3$  系融液のもつとも妥当なイオン組成は,  $\text{Na}^+$ ,  $(\text{AlO}^+)$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{AlF}_6^{3-}$ ,  $\text{AlF}_4^-$ ,  $\text{AlO}_2^-$ ,  $(\text{AlOF}_2^-)$  である。

#### 引用文献

- [1] В. П. Машовец, Б. Ф. Юдин, Изв. вузов, Цвет. мет., 4, 95 (1962). —  
[2] Б. Ф. Юдин, Тр. ОТИ им. Ленсовета, 61, 9 (1960). — [3] Г. А. Абрамов, М. М. Ветюков, И. П. Гуцало, А. А. Костюков, Л. Н. Ложкин. Теоретические основы электрометаллургии алюминия. Металлургиздат (1953). —  
[4] K. Grjotheim. Contribution to the Theory of the Aluminium Electrolysis. Trondheim (1956). — [5] В. П. Машовец, Н. А. Новикова, Изв. вузов, Цвет. мет., 4, 83 (1959). — [6] В. П. Машовец, Н. А. Новикова, Изв. вузов, Цвет. мет., 2, 78 (1962). — [7] W. Frank, L. Foster, J. Phys. Ch., 61, 1531 (1957). —  
[8] C. J. O'Brien, K. K. Kelley, J. Am. Chem. Soc., 79, 5616 (1957). —  
[9] Б. Ф. Юдин, В. П. Машовец, Изв. вузов, Цвет. мет., 5, 54 (1962). —  
[10] Н. Н. Федотьев. Электролиз в металлургии. Госхимтехиздат, Л., вып. II (1934). — [11] А. Алиманд. Основы прикладной электрохимии. ОНТИ, ч. 2, 266 (1934). — [12] В. П. Машовец, ЖПХ, IX, 802 (1936). — [13] В. П. Машовец. Электрометаллургия алюминия. ОНТИ, М.—Л. (1938). — [14] M. Rollin, Ann. Phys., 16, 6, 970 (1951). — [15] W. Frank, L. Foster, J. Phys. Ch., 64, 95 (1960). —  
[16] W. Frank, L. Foster, J. Phys. Ch., 64, 310 (1960). — [17] O. Kubaschewski, E. L. Evans. Metallurgische Thermochemie. Berlin (1959).

Поступило в Редакцию  
2 июня 1962 г.

図表(1)

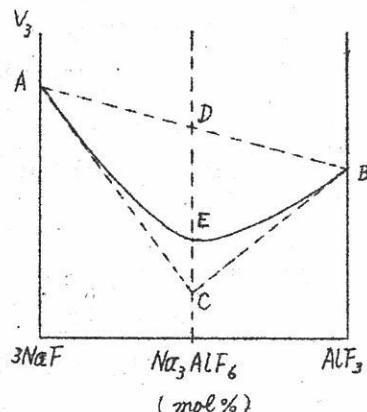


図1  $\text{AlF}_3-\text{NaF}$ 系における相当分子容と組成の関係  
(相当分子容の外伸による理想直線を示す。)

表  $\text{AlF}_3-\text{NaF}$ 系沸化物と $\text{Al}_2\text{O}_3$ との相互作用による反応の熱力学的特性

		$\Delta H^\circ$ 298°	$\Delta H_{1300}$ -H298	$\Delta S_{1300}$	$\Delta G_{1300}$	$K_{\alpha 1300}$
I	$3\text{NaF} + \text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{3}{2}\text{NaAlO}_2 + \frac{1}{2}\text{Na}_3\text{AlF}_6$	9590	-10733	-4531	4747	$1.59 \cdot 10^{-1}$
II	$\text{Na}_3\text{AlF}_6 + \text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{3}{2}\text{NaAlO}_2 + \frac{3}{2}\text{NaAlF}_4$	24120	-21653	-15201	22228	$1.84 \cdot 10^{-4}$
III	$\frac{5}{2}\text{Na}_3\text{AlF}_6 + \text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{3}{2}\text{NaAlO}_2 + 3\text{NaAlF}_4 + 3\text{NaF}$	38655	-32573	-25771	39584	$2.22 \cdot 10^{-7}$
IV	$\frac{3}{2}\text{NaAlF}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{3}{2}\text{NaAlO}_2 + 2\text{AlF}_3$	35310	-14373	-16771	42739	$6.55 \cdot 10^{-8}$
V	$3\text{Na}_3\text{AlF}_6 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 3\text{Na}_2\text{O} + 3\text{NaAlF}_4 + 2\text{AlF}_3$	234210	-71858	-63028	244283	$\sim 10^{41}$
VI	$6\text{NaAlF}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 3\text{Na}_2\text{O} + 8\text{AlF}_3$	267810	-50018	-67888	306046	$\sim 10^{31}$

\*  $\text{Na}_2\text{O}$ の熱力学的特性は既報のデータに基いて計算した。

# $\text{LiF}-\text{AlF}_3$ および $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Li}_3\text{AlF}_6$ 系融液の粘度

M.M.Vechukof and G.E. Sipriya  
Zhur. Priklad. Khim. 36 [9]  
1905~1909 (1963)

アルミニウム電解槽の浴中に弗化リチウムを添加すると、浴の電気伝導度が大巾に高まり、溶融温度も低下するというわけで、浴成分に弗化リチウムを加えるということは実用的な意味で重要である。〔1〕

このような事情で、当該溶融塩の物理化学的性質に関する研究、とくに粘度に関する研究に関心が寄せられるのである。

溶融状態図では、 $\text{LiF}-\text{AlF}_3$  系において、リチウムクリオライトに相当する高融点化合物の形成が明かに認められる。粘度の研究によって、この種の系における高温融液中でのクリオライト錯塩の挙動を究明することができた。

## 実験方法

粘度の測定には回転振動粘度計を用いた。粘度計の構造および粘度の算出法は以前すでに別報において詳細に述べた。〔2〕

ただ懸垂系部分だけが既報の装置と異なつておらず、対流に対する振動子の抵抗を強化するため、パラシウム製の異形振動子を別に準備した。これは直径  $0.2\text{ cm}$ 、長さ  $2.5\text{ cm}$  の軸の先端に直径  $2.4\text{ cm}$  の球体をとりつけたものであつて、球から  $4\text{ cm}$  の距離に直径  $4.5\text{ cm}$  の円板状補助荷重 ( $62\text{ g}$ ) を取りつけ、振動系を堅牢にした。

振動子の特性は次のようである。

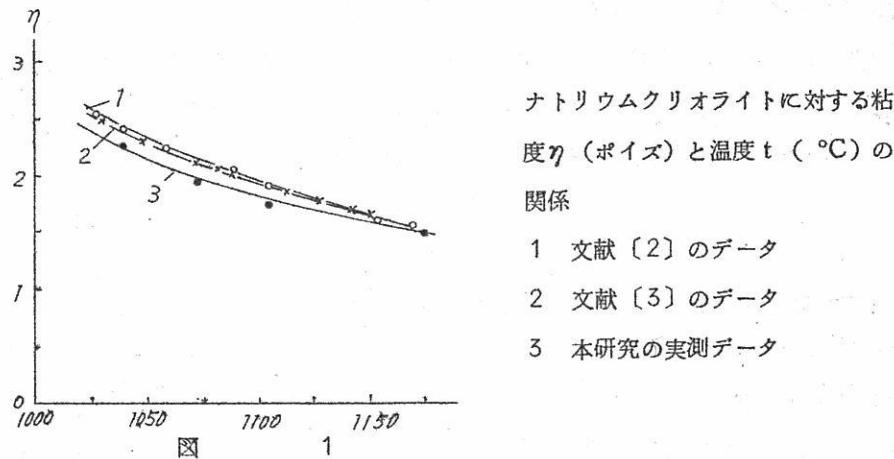
吊下げ用モリブデン線の長さ	.....	4.6 cm
" " " の直径	.....	0.015 cm
懸垂系の重量	.....	16.07 g
1000°Cにおける球の直径	.....	1.218 cm

---

(訳 京大工山手有)

1000°Cにおける振動子の周期	8.27 sec
1000°Cにおける炉内零圧気中での 対数減衰率(常用対数)	0.0045
1000°Cにおける空気に対する球の 摩擦から計算される減衰系の	0.0001
1000°Cにおける懸垂系の 慣性能率	248.7 g/cm <sup>3</sup>

温度1000°Cをもつて、測定温度範囲の中心とした。融液に対するこの粘度測定法の検定はナトリウムクリオライトを用いて行なつた。このような検定実験から得られた結果(図1)は著者らが以前行なつて得た結果[2]や最近ルーマニアの研究者によって得られた数値[3]と良く一致している。



原料塩類として分析用試薬の弗化リチウム、弗化ナトリウム、および化学的に純な弗化アルミニウムを用いた。試薬はその使用に先立つて、はじめの二つの塩の場合には600°Cで3時間、弗化アルミニウムの場合には300°Cで3時間予備加熱した。

#### LiF-AlF<sub>3</sub> 二成分系

この系では6種の融液について粘度温度関係を調べた。(表1)

粘度の算定に必要な密度のデーターはA.A.KoschukovとF.V.Poliakovの求めた数値から得たものである。

図2 bにはこの二成分系の粘度の等温線およびFrenkelに従つて計算された粘性流

動の活性化エネルギーを溶融状態図とあわせて示した。〔4〕

表 1

$\text{AlF}_3$ (モル%)	温 度 (°C)	密 度 $d$ ( $\text{g/cm}^3$ )	対 数 減衰率 $\delta$	粘 度 $\eta$ ( poise )
0.0	867	1.773	0.0208	2.21
	915	1.754	0.0195	2.01
	945	1.741	0.0185	1.86
	985	1.724	0.0175	1.75
	1075	1.686	0.0162	1.51
10.0	965	1.887	0.0194	1.90
	1003	1.865	0.0186	1.80
	1067	1.824	0.0169	1.56
	1125	1.789	0.0156	1.38
	904	2.037	0.0256	2.83
22.5	964	1.987	0.0225	2.34
	1000	1.960	0.0207	2.06
	1080	1.895	0.0172	1.35
	904	2.040	0.0269	3.10
25.0	918	2.030	0.0256	2.84
	968	1.987	0.0229	2.39
	995	1.964	0.0208	2.08
	1067	1.904	0.0182	1.70
	963	1.973	0.0215	2.18
-30.0	995	1.947	0.0198	1.93
	1016	1.924	0.0186	1.76
	1062	1.892	0.0171	1.55
	1112	1.850	0.0151	1.28
	934	1.941	0.0204	2.03
35.0	964	1.914	0.0188	1.81
	1004	1.877	0.0173	1.59
	1066	1.820	0.0154	1.34

L i F - A l F<sub>3</sub> 二成分系融液における粘度と温度の関係

図から、粘度の等温線と活性化エネルギー—組成曲線上には極大値が存在するようである。温度の上昇とともに粘度の等温線上にある極大値は N a F - A l F<sub>3</sub> 系におけるとちょうど同じようにならかになる。

N a F - A l F<sub>3</sub> 系についてのこれらの関係を示すデータは図 2 a に示した。

クリオライト融液はアルカリ金属カチオンと A l F<sub>6</sub><sup>-3</sup> 錯アニオンからなるイオン性液体である。しかし溶融に際して、すでに錯アニオンの一部は崩かいして、より一層簡単なアニオンになるが、このことは溶融状態図上における特異点の消失によって示される。

温度の上昇とともに錯イオンの崩かいははげしくなるが、これは粘度の等温線上の極大

値がなだらかになることから証明される。

さて、もつとも妥当と考えられる錯イオンの崩かい形式は次のように考えられる。[5]

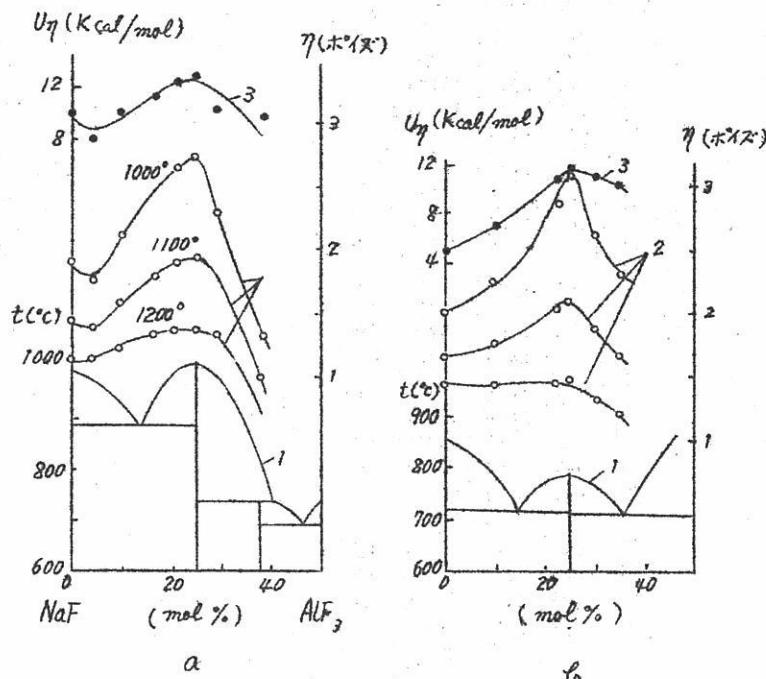


図2 融液系の特性

1—溶融状態図 (a—文献 [2] のデータ, b—文献

(4) のデータ)

2—粘度  $\eta$  (ポイズ) の等温線

3—粘度流動の活性化エネルギー,  $U_\eta$  (Kcal/V<sub>mol</sub>)

系: a—NaF-AlF<sub>3</sub>, b—LiF-AlF<sub>3</sub>

LiF-AlF<sub>3</sub> および NaF-AlF<sub>3</sub> 系融液の挙動には大きい類似性があるにもかかわらず両者の間には本質的な相違がある。リチウムの場合のクリオライト型錯イオンの強さは Na の場合に比べて非常に小さいのであって、その結果は NaAlF<sub>6</sub> (1010 °C) に比べて LiAlF<sub>6</sub> (790 °C) の融点が低いという事実になつてあらわれる。

のこと以外に, LiF-AlF<sub>3</sub>系に対する粘度の等温線上における極大値はNaF-AlF<sub>3</sub>系の場合よりも低温で消失する。(図2)

このような両者の相違はLiイオンとNaイオンの分極能=Z e/ $\tau^2$ の差によって説明すべきである。そしてこの分極能の値はEvansに従えばそれぞれ1.64および1.04である。<sup>[6]</sup>

LiカチオンはFアニオンをNaカチオンよりもより強力に分極し, またLiカチオンはNaカチオンよりもFアニオンを錯アニオンAlF<sub>6</sub><sup>-3</sup>からより低温でうばいとることができるのである。

### Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> 摊二成分系

これらの融液系における密度と温度との関係はMashovtsとPetrovの研究から引用した。<sup>[1]</sup>

4種の融液に対する粘度の温度関係について得られた結果を表2に示した。

表 2

Li <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> (モル%)	温 度 (°C)	密 度 d (g/cm <sup>3</sup> )	対 数 減衰率 $\delta$	粘 度 $\eta$ (ボイス)
0.0	1040	2.066	0.0224	2.26
	1074	2.024	0.0204	1.96
	1105	2.010	0.0188	1.74
	1176	1.948	0.0168	1.48
24.5	939	2.140	0.0266	2.84
	978	2.101	0.0235	2.36
	1014	2.070	0.0216	2.14
	1064	2.010	0.0196	1.87
	1126	1.956	0.0167	1.46
	937	2.106	0.0244	2.74
46.4	994	2.050	0.0212	2.09
	1039	1.997	0.0192	1.82
	1084	1.953	0.0171	1.52
	905	2.106	0.0252	2.72
83.9	964	2.050	0.0220	2.24
	1025	1.990	0.0191	1.80
	1125	1.895	0.0155	1.30

Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>  
摊二成分系融液における粘度と温  
度の関係

図3に粘度の等温線, 粘性流动の活性化エネルギーおよび溶融状態図を示した。<sup>[1]</sup>

粘度の等温線には極小値が存在するようであつて, とくに, この極小値は低温になるに

つれて著しくなるようである。

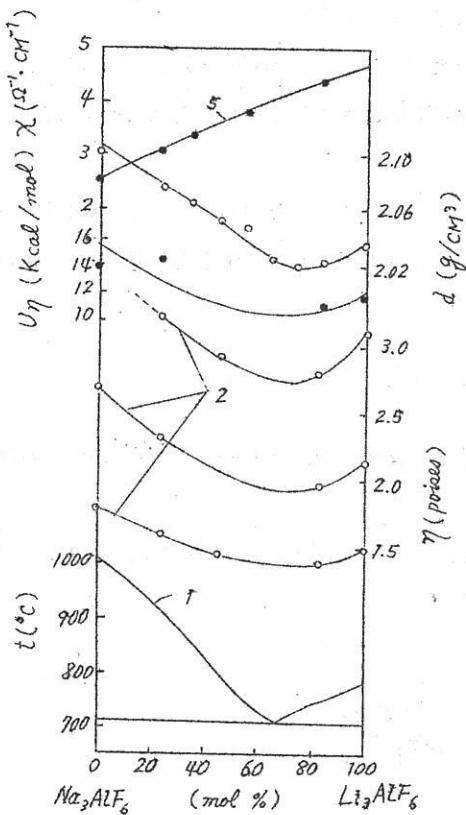


図 3

擬二成分系融液 :  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$

-  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  の特性

1 - 文献 [1] のデータによる  
溶融状態図

2 - 本研究の実測データに基く  
粘度,  $\eta$  ( poise ) の等温線

3 - 本研究のデータに基く粘性流  
動の活性化エネルギー,  $U_\eta$   
( Kcal/mol )

4 - 1000 °Cにおける密度,  $d$

( g/cm³ ) の等温線

5 - 1000 °Cにおける比電気  
伝導度,  $\chi$  (  $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  )  
の等温線 [1]

この現象は Kurnakov の分類に従えば [7] , 会合成分の崩かいを伴なう系に対応する。

本研究の場合には, このような会合成分として  $\text{AlF}_6^{3-}$  アニオンを考えることができる。

$\text{Na}$  カチオンの一部を  $\text{Li}$  カチオンで置換した場合に  $\text{Li}$  カチオンは強力な非対称性電場を形成し, ある一定温度において  $\text{AlF}_6^{3-}$  を強く崩かいさせることになる。

すなわち, 錯イオンの崩かいによって粘度の等温線上における極小値が生ずることになるのである。 $\text{Na}^+$  イオンを完全に  $\text{Li}^+$  イオンで置換すると, カチオンのまわりの電場はより安定となり,  $\text{AlF}_6^{3-}$  錯合体イオンの安定性は多少とも高められ, 粘度は増大する。温度の上昇とともに  $\text{Na}^+$  イオンの  $\text{Li}^+$  イオンによる置換の効果は低下し, 従つて  $\text{AlF}_6^{3-}$  - 錯合体の崩かいはもはや程遠いものになつてしまふ。それ故等温線上の極小値はあまりはつきりしなくなつてしまう。

これらの融液系の他の諸性質のうち、密度と電気伝導度とが調べられている。〔1〕  
密度の等温線（図3）上、共融点のところに同じく極小値が存在するが、このことから、  
 $\text{Na}^+$ イオンを $\text{Li}^+$ イオンで一部置換した場合に認められる $\text{AlF}_6^{3-}$ イオンの非常に  
はげしい崩かいについての説明が証明される。

電気伝導度の等温線は直線に近く、この直線はナトリウムクリオライト側からリチウム  
クリオライト側に向つて高くなつている。

これらの融液中ではイオンの移動は主としてアルカリ金属カチオンによつて行なわれる  
のであるから、〔8〕錯合体アニオンが崩かいしてより簡単であるが、いずれも易動度の  
小さいアニオンを生じたところで、結局電気伝導過程には反映しない。〔反応式(1)〕

理論的な見地からナトリウムクリオライトにリチウムクリオライトを添加すると、その  
結果、粘度は低下すると考えなければならない。このことから工業的な意味で有利な効果  
を期待することができる。すなわち粘度が低下すれば、アノードの中心部付近の  
電解浴の過熱部と電解槽壁周辺のより温度の低い部分との間の交流が容易に行なわれ、し  
たがつて過熱部分に対する冷却効果が助長される原因となる。これは電解効率向上法の一  
手段である。〔9〕

電解浴の電気伝導度がリチウムクリオライトの添加によつて大きくなることは、電解を行  
なうにあたつて、大電力の使用を可能にすると考えられる。

## 結論

$\text{LiF}-\text{AlF}_3$ 系における粘度の等温線にはリチウムクリオライト組成のところで大  
きい極大値が存在する。

温度が上昇するとともに極大値はなだらかになるが、このことはクリオライト錯合体の  
崩かいを示すものである。

$\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Li}_3\text{AlF}_6$ 系においては粘度の等温線は共融混合組成のところで  
極小値が存在する。

## 引用文献

- [1] В. П. Маловец и В. И. Петров, ЖИХ, XXX, 11, 1695 (1957); XXXII, 7, 1528 (1959). — [2] Г. А. Абрамов, М. М. Ветюков, И. П. Гупало, А. А. Костюков и Л. И. Ложкин. Теоретические основы электрометаллургии алюминия. Металлургиздат (1953). — [3] J. G. Murgulescu, S. Zusa. Studii si cercet. de Chemie, 9, 1, 55 (1961). — [4] П. П. Федотьев и К. Тимофеев, Металлург, 7, 60 (1933). — [5] М. М. Ветюков. Тезисы докладов Всесоюзного совещания по физической химии расплавленных солей и шлаков. Изд. АН СССР, Свердловск (1960). — [6] Р. Эванс. Введение в кристаллохимию. Госхимиздат. М.—Л., 179 (1948). — [7] Н. С. Курнаков и С. Ф. Жемчужный, ЖРХО, 44, 1964 (1912). — [8] W. B. Frank, L. M. Foster, J. Phys. Ch., 61, 11, 1531 (1957). — [9] И. П. Гупало, А. А. Костюков, Цвет. мет., 11, 52 (1958).

Поступило в Редакцию  
24 февраля 1962 г.

## 溶 融 塩 委 员 会 記

通称・京都製本

欧文雑誌・和文雑誌  
学術雑誌・合本製本  
書籍補修・美術製本

# 京都特殊製本工業所

京都市左京区田中樋ノ口町57 電話 ⑧3582

(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)

⑧3582番へお電話いただければ直ぐ参ります。

北斗勝昇印刷専門店



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 ⑦0231番

## 第25回溶融塩委員会記

第25回溶融塩委員会は、昭和39年2月14日、15日の両日にわたり大阪大学工学部において開催された。また実行、抄録合同委員会も2月14日午前に開かれた。その詳細はつきの通りである。

オ1日 2月14日(金)

於：阪大工大会議室

### 開会の辞

石野委員長

### 総会

新入会員 岡山大学工学部 教授 高橋克明

委員長から総会開催の辞があり、事務局から次の事項につき説明、報告があり全委員の了承を得た(実行、抄録委員会記参照)

昭和38年度会計報告

昭和38年度事業報告

昭和39年度事業予定

昭和39年度役員選定について

溶融塩物性表の収支中間報告

溶融塩特集号経過報告

なお、委員会経理予算に伴なう委員会費値上げ案についての詳細は後刻の休憩時間を利用して報告協議された。

### 研究発表、報告討論会

U-C-N三元系に関する研究

(阪大工) 佐野忠雄 ○桂正弘

Pbo-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系およびPbo-SiO<sub>2</sub>系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 (松風陶業) 大家元常

### 協議

委員会費値上げについて

委員会運営費の高騰に伴なう委員会費値上げについて委員長から大要の説明があ

り、その後塩川委員から二・三の事務局案について詳細な説明が行なわれ、協議案の主旨の了承を得た。当議案は重要問題のため、本日説明の内容を全委員に印刷配布し、アンケート集計の上態度を決定することとした。

### 休 憩

#### 研究発表、報告討論会

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

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

懇親会 於 レストラン「バルナス」

第2回 2月15日(土)

#### 研究発表、報告討論会 10:00 ~ 10:30

$Li_2O$ を含むガラスの $P_2O_5$  添加による微結晶化について

(大工試) 長岡欣之介

#### 文献紹介

酸化鉄を含む融体の二・三の性質

(阪大工) 足立彰 ○荻野和己

#### 工場見学

12:40 バスにて出発

13:40 (株) 本嘉納商店「菊正宗」見学

16:00 神戸市東灘区御影町字浜東  
(TEL 神戸 85-5176)

16:00 工場出発

17:00 大阪駅西口解散

## 第25回溶融塩委員会出席者

学界委員名	所 属	業界委員名	所 属
石野俊夫	阪大工	柳田彦次	新日本金属
吉沢四郎	京大工	武繩主	日本カーボン
渡辺信淳	〃	安藤雄	鉄興社
山手有	〃	磯部武竜	昭和電工
森山徐一郎	阪大工	松尾正亘	〃
佐野忠雄	〃	石庭正博	吳羽製鐵
田村英雄	名工試	横田信範	住友化学
林楨一平	信州大工	諸方豊昌	大阪曹達
小島林克	岡山大工	平山彦彦	三菱化成
高橋明夫	岡府大工	米山宏二	松下電器中研
林塩川二朗	阪大工	瀬口満恪	太陽鉱工
倉知三夫	京大工	江口二満	〃
有森毅	京工織大	稻立幸朗	三徳金属
長岡欣介	大工試	並岩昌三	〃
荻野和己	大阪大工	門田直彦	住友化学
井上(代理)	神大工	浜辺彦	三菱金属鉱業
西原(代理)	京大工		

## 実行・抄録合同委員会

昭 39.2.14 10:00~12:00

於 大阪大学工学部 中会議室

昭和39年2月14日才25回溶融塩委員会開催に先立ち、実行抄録合同委員会を開き次の事項を協議した。

### 1) 昭和38年度事業報告

	才21回	才22回	才23回	才24回
開 催 日	2/22.23	5/24.25	8/28	11/29.30
開 催 地	大阪	京都	大阪	徳山
特 別 講 演	2	2	2	1
研究発表、講義	5	5	5	4
工 場 見 学	1	1		1
出 席 者 数	37	42	38	37

### 2) 昭和38年度会計報告

### 3) 昭和39年度事業予定

	才25回	才26回	才27回	才28回
開 催 日	2/14.15	5/22.23	7/12	11月下旬
開 催 地	大阪	京都	大阪	大阪

### 4) 委員会役員の件

実行委員の業界メンバーが学界メンバーに比し少ないので事務局から増員を要望  
次の3氏の推薦を得た。

稻 並 富 士 幸 (三徳金属工業(株))

宇 梶 六 夫 (大阪金属工業(株))

坂 野 武 (三菱金属鉱業(株)研究所)

## 5) 委員会 入退会

入会 業界 学界

○日本鉱業(株) ○高橋克明

○三菱化成工業(株)研究所 ○緑川林造

○住友金属工業(株)中研

退会

○日本カーバイト ○小川吉克

日曹製鋼退会代りに呉羽製鉄(株)入会

6) 溶融塩物性表 収支決算中間報告

7) 溶融塩特集号 経過報告

8) 委員会運営に関する件

溶融塩 発行をはじめとする印刷物，その他諸物価の高騰のため委員会運営に会計上支障が大きくなり，この間の事情について事務局より詳細な説明があり

① 印刷物主として 溶融塩 の大巾な減頁

② 委員会費値上げ

の何れかをとらねばならぬ状況であり，合同委員会にて協議の結果「②委員会費値上げ」案の方針で進んではとの意見になつた。

しかし重要議案であるので午後の総会で出席委員に説明，さらに書信にて全委員からアンケートを集録の上態度決定することとした。

## 実行，抄録合同委員会出席者

石	野	俊	夫	(阪 大 工)
吉	沢	四	郎	(京 大 工)
渡	辺	信	淳	(京 大 工)
佐	野	忠	雄	(阪 大 工)
山	手	有	夫	(京 大 工)
倉	知	三	夫	(京 大 工)
森	山	徐	一	郎
田	村	英	雄	(京 大 工)
塩	川	二	朗	(阪 大 工)
林		楨	一	(名 工 試)
小	島	林	平	(信 州 大 工)
有	森		毅	(京 工 織 大)
林		忠	夫	(府 大 工)
荻	野	和	己	(足立委員代)
				(阪 大 工)
武	繩	主	一	(日本カーボン)
安	藤	武	雄	(鉄 興 社)
柳	田	彦	次	(新日本金属)
磯	辺	竜	雄	(昭 和 電 工)

## 事務局ニュース

昭.39年2月14日、15日 第25回溶融塩委員会開催 (於大阪)

2月16日 柳田副委員長と第26回委員会開催について打合せ。

2月19日 吉沢副委員長と第26回委員会開催について打合せ。

森山、山手、端野委員等とCA抄録について意見交換。

3月23日 会費値上げ案についてのアンケート発送。

3月31日～4月4日 日本化学会第17年会開催 (於東京)

4月3日 柳田副委員長と第26回委員会打合せ。

4月8日 柳田副委員長と大徳寺にて委員会細部打合せ。

4月17日 第26回委員会プログラム発送。

4月25日～29日 電気化学協会第31回大会開催 (於福岡)

5月6日 吉沢副委員長と第26回、第27回委員会開催について打合せ。

化学同人にて「溶融塩物性表」精算。

## お 知 ら せ

### 住 所 変 更

◎ ダイキン工業 株

大阪市北区梅田町8 新阪急ビル内

技術部 宇 梶 六 夫 TEL.(312) 1201

◎ 太陽鉱工 株

神戸市灘区都通5丁目18番地

灘研究所 広瀬 恒 二 TEL.神戸(86) 1663

◎ 渡辺信淳 委員

京都府乙訓郡長岡町うぐいす台136

◎ 田 村 英 雄 委員

宝塚市米谷字星の荘 12

委員名変更

◎ 三菱金属鉱業 株

中央研究所 第2研究部長

三好正彦

舟木委員 電気化学協会 棚橋論文賞受賞

舟木委員は下記論文題目にて、昭和39年度棚橋論文賞を受賞されました。

舟木好右衛門 タングステンの塩素製鍊に関する基礎的研究

内村 寿太郎 (第1報～第8報)

---

第7巻 溶融塩 第2号

昭和39年5月15日印刷

昭和39年5月20日発行

編集兼 大阪市都島区東野田町九丁目  
発行者 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

印刷所 京都市左京区川端通今出川下ル  
          (有)北斗プリント社  
          京都 ⑦0231・2359

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

---

TKK

## 特徴・用途

エ レ マ

発 熱 体

抵 抗 体

ノ ズ ル

最高使用温度  $1600^{\circ}\text{C}$

発熱容量大 (ニクロム線の10倍)

無誘導抵抗 (5~100,000Ω)

コットレル収?

水銀整流器、充電抵抗

超硬質、耐摩耗大 [鉄物の数十倍]

サンドブラスト、ロケット

高級耐火物  
ダルマイト

A [電融アルミナ質]

耐火度 SK 38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 SK 40以上

耐スポーリング性大

熱伝導大 (シャモットの10倍)

マッフル炉床板

電 氣 炉

エ レ マ 炉

発熱体エレマ、熱効率高  
温度調節簡単 ( $500\sim1500^{\circ}\text{C}$ )

ニ ク ロ ム 炉

発熱体ニクロム  
低温用各種炉 ( $\sim1000^{\circ}\text{C}$ )

ガス 雾 囲 気 炉

単体並びに変性ガスによる各種炉

保護ガス発生炉

光輝焼入、焼鉈、滲炭、窒化及び  
蝋付用

調整霧囲気各種発生装置



# 東海高熱工業株式会社

本社 東京都千代田区神田旭町2 (電251-5131(代))

営業所 大阪市東区南本町2の18 (明治屋ビル) 大阪営業所 (電26.2465-7513)  
(名古屋) (福岡) (広島) (東北) (仙台)

工場 京都市南区唐橋経田町40 京都工場 (電5-5362.9922)  
(名古屋)

各種自動制御盤・設計製作



## 千野・計装用温度計

電子管式自動平衡温度計  
熱電・抵抗・光・輻射温度計  
オートメーション機器



## 上島・材料試験機

ゴム・プラスチックス・塗料試験機  
ショッパ式抗張力試験機  
U-F式ロータメータ



## 日立理化学機器

日立分光光電光度計  
日立ガスクロマトグラフ  
日立～堀場pHメータ

株式会社

# 北濱製作所

KITAHAMA WORKS. LTD.

代表取締役 青井捨三

本社/大阪市東区北浜3丁目30 TEL (23) 1097・4701

分室/大阪市東区船越町2丁目39 TEL (94) 0034・3516

新居浜出張所/新居浜市敷島通6丁目 TEL 3980

岩国出張所/岩国市麻里布中通57 TEL (2) 0831