

溶融鹽

1964. 7 Vol. 7, No. 3

溶融鹽委員會



の SSA 磁器



SSA アルミナ磁器

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



SSA-H 高温における耐熱性と化学的抵抗性が大である。

SSA-G 機械的強度と耐磨耗性に優れている。

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

特性と用途

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

SSA-H 素地の耐酸・耐アルカリ試験

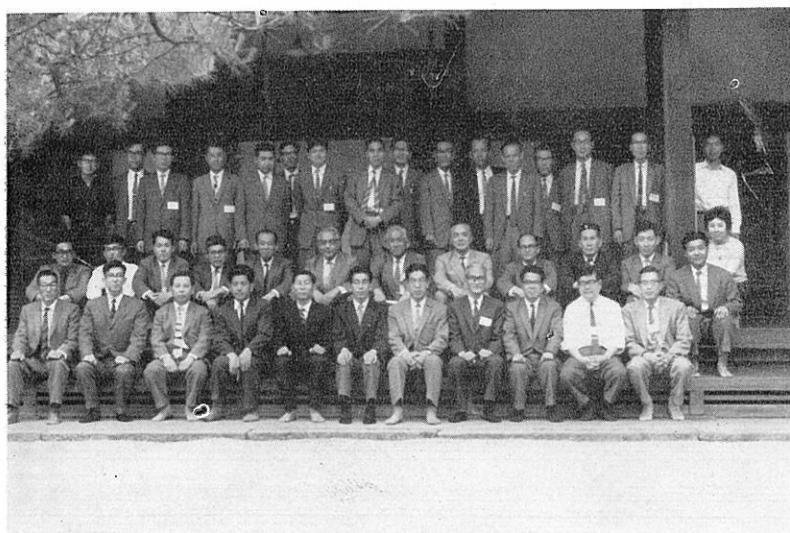
	塩酸 35%	硫酸 96%	硝酸 63%	苛性ソーダー 20%	クローム酸 ソーダー 20%
減量率 %	0.03	0.02	0.04	0.10	0.04

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

日本化学陶業株式会社

大阪市東区北浜 3 丁目 3 Tel 大阪 (23) 1414

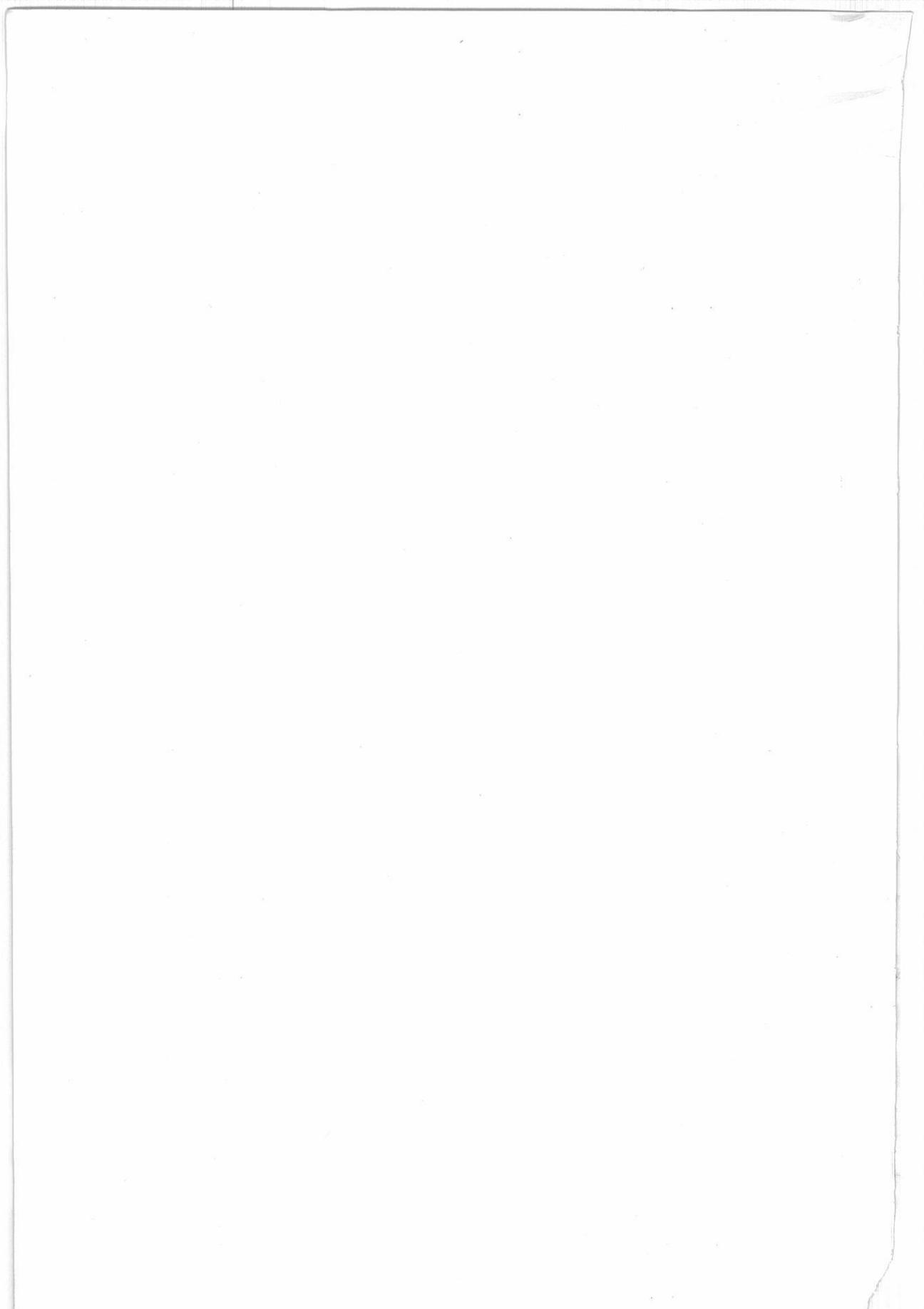
第 26 回 溶 融 塩 委 員 会 (昭和39年5月)



(於 大 德 寺 黃 梅 院)



(会 場 風 景)



目 次

○ Chemical Abstract 1964年 Vol.60 No.1~7	
までの抄録	449
○ 特別講演、講 義	504
○ 文 献	557
○ 溶融塩委員会記	583

石英ガラス

石英(透明・不透明)ガラス=特性及用途

特性;

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

用途;

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

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

特性;

- 1 衝撃強度 8.89 cm^{kg/cm²}
- 2 膨張係数 6.60×10^{-5} (室温800°C)
- 3 耐酸性、耐アルカリ性大

用途;

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

天然マイカ (印度産)

株式
会社

大興製作所

京都市下京区塩小路石井町壱番地

電話 下(37) 1119番

第27回 溶融塩委員会プログラム

〔期日〕 昭和39年7月13日(月), 14日(火)

〔会場〕 第1日(7月13日) 大阪共済会館

(大阪市東区法円坂町6の4 TEL (941) 6243~8)

講議 特別講演

第2日(7月14日) 工場見学

〔申込〆切日〕 昭和39年7月4日

〔参加費〕 業界 1,500円 学界 800円

7月13日(月)

於 大阪共済会館

開会の辞

講議

9:30~10:50 非水溶液の電解

府大工 林 忠夫

10:50~12:10 溶融塩溶液に於ける電位~PO²⁻図について

東大工 久松敬弘 増子昇

昼食

講義

13:00~14:20 電極素反応の測定

京大工 端野朝康

特別講演

14:20~15:40 塩素製錬とその実際

東工大 教授 舟木好右衛門

15:40~17:00 高純度材料について

神戸製鋼所

基礎研究所長 浅田常三郎

懇親会

17:30~19:00 於 大阪共済会館

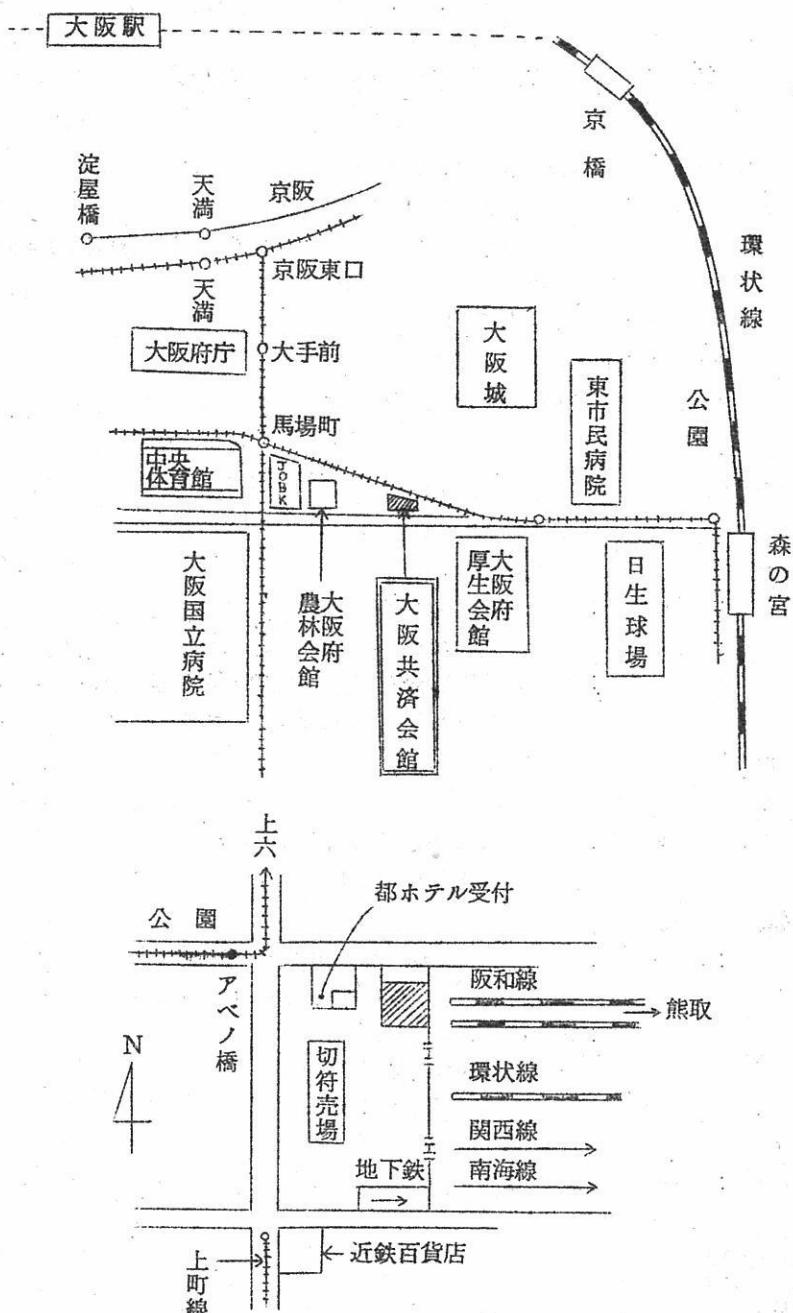
7月14日(火)

工場見学

9:30 国鉄天王寺駅(待合所)集合

11:00~14:30 京都大学原子炉実験所見学(阪和線 熊取下車)
(大阪府泉南郡熊取町 TEL 熊取 528)

16:00 天王寺駅解散



[送金方法] 三和銀行網島支店 普通預金 № 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 1964年 Vol.60

NO.1~7までの抄録

抄録目次

1. 理論，物性，測定法	451
2. アルミニウム	474
3. アルカリ，アルカリ土類	477
4. Be, Ti, Zr, Hf	482
5. B, Si, Nb, Ta, V, In	488
6. RE, Th, U	489
7. ハロゲン	495
8. 耐火物，硝子，Slag	495
9. その他	498

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項目を約30項1号の割で選出し、要訳したものである。
- 3. General Physical Chemistry.
 - 4. Surface Chemistry and Colloids.
 - 6. Phase Equilibriums, Chemical Equilibriums and Solutions.
 - 7. Thermoynamics, Thermochemistry, and Thermal Properties.
 - 8. Crystallization and Crystal Structure.
 - 9. Electric and Magnetic Phenomena.
 - 10. Spectra and Some Other Optical Properties.
 - 11. Radiation Chemistry and Photochemistry.
 - 13. Nuclear Technology.
 - 14. Inorganic Chemicals and Reactions.
 - 15. Electrochemistry.
 - 16. Apparatus, Plant Equipment, and Unit Operations and Processes.
 - 17. Industrial Inorganic Chemicals.
 - 18. Extractive Metallurgy.
 - 20. Nonferrous Metals and alloys.
 - 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

ゴム
窯業
絶縁
その他

協和化学工業株式会社

東京都中央区日本橋兜町2ノ55(第三共同ビル)電話(866)8037~8
大阪市北区桶之上町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

液体ガリウムにおける核四重子相互反応 (C.A. 142 h)

T.E.Faber ; Solid State Commun. 1 41-7 (1963)

若し電子-電子相互反応に訂正を加えるとするならば、多くの液体アルカリ金属におけるスピニラクゼーションタイムはコリンガ氏の関係を満足する。Gaにおいてリラクゼーションの機構に四重子の反応が関与していることがわかつた。

融解塩と金属との混合物 (C.A. 178 g)

M.A.Bredig ; A.E.C. ORNL - 3391, 59 (1963)

文献 128 の総説

金属／金属イオン電極の動力学 (C.A. 194 f)

Tor Hurlen ; Nord.kemistmotet, Berattelse Foredvag, 11th, Abo, Finland 1962 117~31 (1963)

電極反応の動力学の一般的な理論を簡単に述べ固定電極と動的電極でもつて金属と金属イオン反応に関するデータを用いて検討した。考察した金属はMn, Fe, Co, Ni, Cu 及び Zn である。

隔膜あるいは電解隔壁の有効抵抗値の測定 (C.A. 196 e)

Robert E.Meredith 他1名; J.Electrochem.Soc. 110 1257 ~60 (1963)

布あるいは繊維状のアスペストで作られている普通の隔膜、電解隔壁は二元の格子に勝手に棒を加えて修正したモデルで近似させることが出来る。棒の種々の配置の仕方による有効抵抗を測定し、布、アスペスト、ガラス栓について比較した。電位の理論はこのような隔膜の有効抵抗と、隔膜の多孔性や散在する溶液の状態との関係を示すために使用される。

融点附近における液体遷移金属の表面張力 (C.A. 270c)

Benjamin C.Allen; Trans. AIME 227 1175~83 (1963)

Cu, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Te, Ru, Pb, Os, Ir, Pt, Fe, Ni, Co の液体表面張力を静的及び動的条件下で滴下法によつて同じ棒状の試料で測定した。 (*)

液体金属溶液の熱力学的性質 (IX) Sb-Tl 系について

(C.A. 270f)

Emil Kundys 他3名; Arch.Hutnictwa, 2 3946 (1962)

液体 Sb-Tl 混合体の熱力学的性質は融解塩電池 Tl (液体) / (0.58LiCl + 0.42KCl) + 0.05TlCl / Sb-Tl (液体) の起電力測定によつて研究した。 Tl のモル分率を変化させて 650°C における起電力を測定し熱力学的データーを求めた。 (*)

液体金属の密度の測定に関する新らしい方法: 銅に対する応用

(C.A. 271d)

A.E.El-Mehairy 他1名; Trans.AIME 227 1126~8 (1963)

この方法はある重量の液体金属を滴下させこの滴下物の側面に光を当てることによつて得られる写真と目盛測定から液体金属の密度を計算するために開発された。液体銅の密度は 1370 ~ 2100°K にわたつて測定され、次式で示される。

$$D \text{ (g/cc)} = 9.370 - 9.442 \times 10^{-4} T^{\circ}\text{K} \pm 0.026$$

高融点酸化物の結晶化学 (C.A. 283e)

O.W.Floerke; Ber.Deut.Keram.Ges. 40 451~9 (1963)

種々の配化物の融点と結晶構造の関係を考察検討した。最も安定な構造は O イオンがきつちりとつまつているが、カチオンをひきつけるためにゆがめられてしまう。このゆがみはカチオンの大きさと電気的な強さによつて支配される。

アルカリ金属蒸気の熱伝導度 (C.A. 1127d)

M.Gottlieb 他1名; J.Chem.Phys. 39 (10), 2773-4 (1963)

アルカリ金属蒸気の増加に対し、熱リボンフィラメントを一定温にするに要する付加電流の測定によつて熱伝導による熱伝率を求めた。

液態アンモニアの熱伝導度 (C.A. 1127 e)

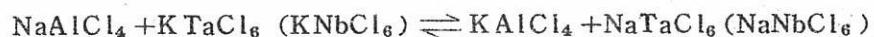
P.G.Varlashkin 他1名; J.Chem.Eng.Data 8 (4), 526 (1963);
cf.CA 58, 10752 c

Thermal potentiometer technique によつて 199-236°K に
於ける測定がなされた。得られた値は Bridgman-equation により予測値と
よく一致した。

Na, K || AlCl₄, Ta(Nb)Cl₆ 系の熱的研究 (C.A. 1162 b)

N.D.Chikanov 他20; Zh.Neorgan.Khim.8 (8), 1938-44 (1963);
cf.CA 57, 9276c; 58, 2903f.

熱分析によつて次の系の組成図が求められた。



TiCl₄-POCl₃-AlCl₃ (NbCl₅, TaCl₅) 系の相変態

(C.A. 1162 d)

B.A.Voitovich 他1名; Dopovidi Akad.Nauk Ukr.USR
1963 (8), 1068-72

TiCl₄-NbCl₅-POCl₃, TiCl₄-TaCl₅-POCl₃ 及び TiCl₄-AlCl₃
-POCl₃ 系の相変態が研究された。そして TiCl₄·NbCl₅·3POCl₃ (m.
96°), TiCl₄·TaCl₅·POCl₃ (m. 113.5°) の3成分化合物及び AlCl₃·
POCl₃ (m. 188°), 2AlCl₃·3POCl₃ (m. 166°) の2成分化合物が
見出された。

alkyl iodides 中における AlI₃, GaI₃ 及び InI₃ の電気伝導度

(C.A. 1173 b)

A.Halpern 他1名; Nature 199 (4900), 1286 (1963)

MI₃: RI のモル比 4.2×10^{-3} (M=Al, Ga, In; R=Me, Et, Pr)

の比電導度は $2.3 \sim 7.0 \times 10^{-7} / \text{ohm} \cdot \text{cm}^2$ であつた。 (cf. CA 49, 11016 b)

溶融塩化物中の拡散及び流動性の原理

(C.A. 1174 a)

E.A.Ukshe 他 1名; Izv.Akad.Nauk SSSR, Met.i Gorn.Delo
1963 (5), 84-8

800~965°における溶融KCl 及び NaCl 中における Pb, Cd 及び Zn 陽イオンの拡散係数 D の測定を Chronopotentiometric method で行なつた。実験の結果 $D/L_2 = V_f - w$ 及び $1/L_1 \mu = V_f - w$ (V_f は free vol., $1/\mu$ は fluidity, L_1, L_2 は定数, w は補正項) を得た。

graphite-Cl-I 系

(C.A. 1319 d)

Bernard Bach 他 1名; Compt rend. 257 (10), 1706-8 (1963)
graphite-I-Cl 系の isobar study によつて, 4, 8, 12, 24
の C 原子に対し 1 ハロゲンを含む化合物が見出された。その形は $GnI_{0.45}Cl_{0.55}$
(G=graphite; n=4, 8, 12, etc) と推定された。

溶融塩ポーラログラフィーにおける回転平板電極 (C.A. 1335 d)

I.D.Panchenko 他 1名; Zh.Analit.Khim. 18 (8), 920-3
(1963)

250°C の溶融 KNO_3 及び $NaNO_3$ 中における $ZnCl_2$, $CdCl_2$, $CoCl_2$,
 $CuCl_2$ の還元について研究した。 limiting diffusion current は濃度に比例した。上記の塩化物の分離に対する $E_{1/2}$ はそれぞれ上記の順に 1.21, 1.20, 0.80, 0.73 及び 0.30 V で, initiating diffusion current は 0.016, 0.006, 0.016, 0.016 及び 0.009 μA であつた。

溶融塩の再現性ある定常ポーラログラフィー法 (C.A. 1355 f)

O.V.Gorodiskii 他 2名; Dopovidi Akad.Nauk Ukr.RSR
1963 (3), 377-80

ポーラログラフィーにおける短絡による固体電極の連続周期的減極法の改良を行なつた。

溶融酸化物中への Si, Al 及び Mg 酸化物の溶解についての速度論

(C.A. 1394 g)

G.S.Ershov 他1名; Izv.Akad.Nauk SSSR, Met.i Gorn.Delo
1963 (5), 73-9

溶融スラッグ中への SiO_2 , Al_2O_3 及び MgO の溶解速度 V を $1600 \sim 1700^\circ\text{C}$ で測定した。 V は拡散係数 D に影響され, $D \propto T^{1/2}$ の直線から $1:1$ の $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3$ スラッグ中における MgO , Al_2O_3 及び SiO_2 の活性化エネルギーを求め, それぞれ 35.6 , 6.78 及び 18.65 kcal/mole を得た。また, それらの酸化物の V は $\text{SiO}_2 > \text{MgO} > \text{Al}_2\text{O}_3$ となり, 異種スラッグに対する酸化物の V 及び易動度は $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ であった。 V はスラッグの組成の変化によつてかなり大きく変化した。

液-液界面張力の測定装置 (C.A. 2350)

O.A.Timofeevicheva 外2名; Zh.Fiz.Khim. 37 (10), 2361-2 (1963)

最大気泡圧法によつて 2 液相間または気-液相間の界面張力を測定する装置を設計した。

表面張力の理論 (II) 液体 (C.A. 2351)

V.V.Demchenko; Zh.Fiz.Khim. 37 (10), 2299-2300 (1963);
cf.CA. 58, 5059d

純粋な液体の表面張力 σ は, $\sigma \cong P\delta$ ここに P は液体の内部圧, δ は表面層の厚さ, 液体のポテンシャルエネルギーに對して $\varphi(V) = -(a/V^m) + (b/V^n)$, $P_\infty = \text{const} \equiv A^{-1}$ $\delta \cong A^{-1}(\delta/\rho_e)$ ここに V は原子容 ρ_e は液体の等温圧縮率である。

熱量分析におけるサミスターの利用 (C.A. 2387)

K.A.Sharifov. 外2名; Zh.Fiz.Khim. 37 (10), 2368-70 (1963)

熱量計中のわずかな温度変化を測定するにはサミスターが次式の原理にもとづいて適當である。サミスターの抵抗 R と温度との関係は $\log R = a + b/T$ である。

二つの既知の温度TにおけるRを測定して，a，bを決定する。サミスターを用いて0.0005°の温度差を正確に測定し得た。 (*)

化学化合物を形成する溶融塩混合物の熱力学的活量の決定 (C.A. 2390)

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

Roumaine 8 (1), 115 - 21 (1963)

Fusion-diagram法を化学化合物を形成する三元混合物に拡張した結果e・m.f測定によつて得たものと比較できた。PbCl₂+KCl系では PbCl₂に対しても $\log a = -411.4/T + 2.456 \log T - 6.55549$, KClに対しては $\log a = -790.97/T + 1.263 \log T - 3.05991$; AgBr+RbBr系では, AgBrに対して $\log a = -994/T - 1.726 \log T + 6.34532$; PbCl₂+RbCl系では PbCl₂に対して $\log a = -411.4/T + 2.456 \log T - 6.55549$ およびRbClに対して $\log a = -961.6/T + 0.96259$ を得た。但し aは夫々の系の冷却によつて分離される成分の活量を示す。

多価原子価の溶融塩の電気伝導度に及ぼす温度の影響 (C.A. 2406)

O.K.Sokolov; Izv.Akad.Nauk SSSR, Met i Gorn.Delo

1963 (5), 89 - 91

1価のカチオンの溶融塩の温度tにおける分子伝導度 μ_t はそのイオンの易動度に支配され, 多価カチオンの塩 ($Z_1, Z_2 > 1$) の μ_t はそれらのイオンの周囲の相互配列からそのイオンが離れる確率に支配される。: $B = 1/F \cdot n = d^2/Z_1 Z_2 e^2 n$, ここにdはアニオンとカチオンとの距離, nはアニオン/カチオンの数の比。その比伝導度, $\chi_t = \chi_1 \cdot v_1/v_2 + \chi_1 d^2 (v_2 - v_1) k / 100 v_2 Z_1 Z_2 e^2 n$ 。 ここに v_1 および v_2 は温度 t_1 および t_2 における分子容を示し, $k = 1 \text{ dyne}$ である。温度 500~1100°におけるCaCl₂, MgCl₂, PbCl₂, NaCl, LiCl, NaFおよびKFに対するF, dおよびBにより計算した χ_t の値は夫々適当な測定値とよく一致した。

高温での融体の電気伝導を電極と用いないで測定する方法 (C.A. 2407)

S.J.Yosim 外3名; U.S.Atomic Energy Comm. NAA-SR-8833,

11 pp. (1963)

変圧器渦電流法を用いて500°におけるBi-BiI₃の比伝導度を測定した。この系は25°でのHg, 300°迄のHg, 550°までのBiについて測定して、夫々の値を用いて補正した。この方法の正確さは伝導度が低下するとともに低くなる。

二相をもつ溶融塩の電気伝導度ならびに起電力 (C.A. 2407)

D.S.Lesnykh 外1名; Fiz-Khim.Analiz Solyevykh Sistem
(Rostov-on-Don : Rostovsk.Univ.) Sb.1962, 175-82
TlCl-LiNO₃, TlBr-LiNO₃, TlNO₃-AgClおよびTlCl-AgNO₃系の比伝導度を445-85°で測定した。またAgCl-LiNO₃, AgCl-NaNO₃, AgCl-KNO₃, AgCl-CsNO₃およびTlCl-AgNO₃系のe.m.f.をAg極を用いて測定した。このような二相をもつ系のe.m.fの測定結果は, Cl-NO₃の相間の電位の差はLi⁺<Na⁺<K⁺<Cs⁺の順で増加する。

(Ref.Zh., Khim. 1963, Abstr.NO.10B461)

アルミナを含む混合物の焼結過程の研究のための電気伝導度測定法

(C.A. 2407)

N.M.Drobot 外1名; Izv.Sibirsk,Otd.Akad.Nauk SSSR,Ser.
Khim.Nauk 1963 (2), 54-61.

1200°以下の円筒状のサンプルの電気伝導度測定用装置について述べている。
Ptの両極をサンプルの両端に4500 kg/cm²で圧着する。この装置を用いてK₂SO₄, 硼砂, MgCl₂·6H₂Oなどについて測定し, 相変態と電気伝導度との関係をしらべた。更にカオリナイトや種々の粘土について測定している。

二元酸化物のイオンおよび電子伝導と起電力の測定 (C.A. 2549)

Herman Schmalzried.; Z.Physik.Chem.(Frankfurt) 38
(1-2), 87-102 (1963)

O₂(p'_{O₂}), M|solid oxide|M, O₂(p''_{O₂})なる電池について理論的に研究し, 二元酸化物電解質中の電子およびイオン伝導の函数としてその起電力の一般的な説明を試みた。MgO, Al₂O₃, ZrO₂(+CaO), SiO₂(溶融石英), 希土

類および $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ の混合結晶についてのデータについて論じている。

溶融 $\text{LiF}-\text{KF}-\text{NaF}$ 溶液中の鉄のボルタメトリー (C.A. 2549)

D.L.Manning ; J.Electroanal.Chem. 6 (3), 227-33 (1963)

溶融 $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KF}$ (46.5-11.5-42モル%) 溶液中の $\text{Fe}(\text{II})$ のボルタメトリーを $470 \sim 545^\circ$ で研究した。 $\text{Fe}(\text{II})$ の金属への還元および $\text{Fe}(\text{II})$ から $\text{Fe}(\text{III})$ への酸化はいずれも可逆的に進行する。 $\text{Fe}(\text{II})$ の限界電流は Fe 濃度に比例し、約 $12 \text{ Kcal}/\text{mol}$ の活性化エネルギーをもつ。

600° における $\text{Na}-\text{Zn}$ 溶融合金中の Na の活量 (C.A. 2601)

Walter Haeusler ; Z.Metallk. 51, 95-100 (1960)

595° で Na 1~2.5% を含む $\text{Na}-\text{Zn}$ 溶融合金中の Na の活量を簡単な熱量計を用いて測定した。 Na の活量は $4.0 \times 10^{-6} \sim 1.78 \times 10^{-9}$ であつた。 Na の活量は Zn と二元溶融物の形成により可成り減少する。

Cd および $\text{Cd}-\text{Ag}$ 合金の 950° における蒸気圧の測定 (C.A. 2602)

W.Uan Gool ; Koninkl.Ned.Akad.Wetenschap.Proc.Ser.

B 66 (4), 209-15 (1963)

$700 \sim 1000^\circ$ で $0.4 \sim 10 \text{ atm}$ で SiO_2 チューブ中の圧力を測定した方法について述べている。このチューブの最も重要な部分はフレキシブルな SiO_2 部分で、その位置がチューブの内外の圧力差で変化するところにある。この位置の変化により圧力を測定した。この方法で Cd の蒸気圧を測定し、 $\log P(\text{atm}) = 4.955 - (5150/T)$ を得た。また $\text{Cd}-\text{Ag}$ 溶融合金の圧力を 950° において種々の組成のもので測定した。この混合溶融合金は理想溶液ではない。

高圧下での酸化鉛の融点図 (C.A. 3497 h)

Tadao Tomonari ; Nippon Kagaku Zasshi 84, 311 ('63)

試料を高温高圧下に 60 分間保ち、後急激に冷却し顕微鏡及び X 線回折法により融点を測定した。高圧の範囲は 10~40 キロバールで酸化鉛の融点と圧力 (キロバール) との関係は次式で示される。 $T = 1243 + 2.2 P$

第5周期金属融体中の炭素の溶解度 (C.A. 3507 h)

B.P.Burylev; Izv.Vysshikh Uchebn.Zavedenii, Chernaya Met. 6, 17~21 (1963)

液体Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb 中でのCの溶解度が測定され溶解度と温度との関係式が求められた。

融解NaI-KCl系中の拡散 (C.A. 3512 e)

S.B.Tricklebank, 他2名; J.Phys.Chem., 68, 58~63 (1964)

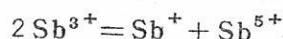
融解NaI, 50 mole % NaI-KCl, KCl 中での²²Na, および融解NaI 中での¹³¹I の拡散係数が温度の函数で求められた。

Nernst-Einstein 式 からのずれは以前に測定されたものと同じ位であつた。

融解硫化アンチモンの熱力学的及び電気的研究 (C.A. 3533 h)

F.S.Pettit; J.phys.Chem., 68, 9~13 (1964)

融解Sb₂S₃ (650 °C) 中でのS/Sb, (y) がこれと共に存するガス相のH₂S/H の函数として求められた。H₂S/H の函数としてのy の実験結果は次式の不均等化反応 (disproportionation reaction) についての質量作用の法則からの式と一致した。



又, 電導度及びe.m.f. が測定された。

高温CaO-ZrO₂, CaO-HfO₂系の電導度 (C.A. 3535 c)

H.A.Johansen, 他1名; J.Electrochem.Soc., 111, 100~3 (1964)

CaO-ZrO₂, CaO-HfO₂ の交流電導度が800~2000° で測定された。両方の系は同じような結果を示し, 両者とも電導度の極大値は12 mole % CaO のもので得られた。

融解硝酸塩 (NaNO_3 — KNO_3) 中での錯イオン I. CdCl^+ , PbCl^+ , TlCl , AgSO_4^- 錯体 (C.A. 3548 f)

Cesare Sinistri; Ric. Sci., Rend. Sez. A 638—44 (1962)

融解 NaNO_3 — KNO_3 (1:1) 中での AgCl の溶解度が 275, 300, 325°C で測定され, AgCl の溶解度は Cd , Pb , Tl の硝酸塩又は Na_2SO_4 — K_2SO_4 の添加量の増加により増加する。

これらの結果より生成定数が計算された。

融解 PbBr_2 — NaBr , PbBr_2 — KBr 系の電導度 (C.A. 3549 c)

M.F. Lantratov 他 1 名; Zh. Prikl. Khim. 36, 2201—5 (1963)

PbBr_2 — MBr 系についての比電導度が 375~750°C 間で MBr の各モル分率のものについて測定された。この温度範囲での当量電導度 (λ) の活性化エネルギーは 3.6 kcal/equiv であつた。

液体金属溶液の熱力学的性質 XI. Ag — In 系 (C.A. 3552 f)

Emilia Przedziecka-Mycielska 他 2 名; Arch. Hutnictwa 8, 85—102 (1963)

次のようなセルを構成し, その e.m.f. を測定することによって, Ag — In 系の熱力学的性質を研究した。

$\text{In}(\text{liq}) \mid (0.6 \text{LiBr} + 0.4 \text{KBr}) + 0.1 \text{InBr} \mid \text{Ag-In}(\text{liq mix})$

400~730°C の範囲内で測定し, これらの値から活量, 活性係数, エントロピー, エンタルピー, 他の熱力学的函数を計算した。

PbCl_2 — KCl — NaCl 三成分系中の PbCl_2 の熱力学的性質

(C.A. 3557 d)

Y.K. Delimarskii 他 1 名; Ukr. Khim. Zh., 29, 781—4 (1963)

次のようなセルを構成させその e.m.f. を測定した。

$\text{Pb} \mid \text{PbCl}_2 \mid \text{Cl}_2$, $\text{Pb} \mid 148:36:16 \text{mole \% PbCl}_2$ — KCl — NaCl — Cl_2

測定温度, 活量, 及び活性係数は次のようにあつた。

450°, 0.3141, 0.654; 500°, 0.2018, 0.420; 550°, 0.2168,
0:450; 600°, 0.2317, 0.482.

融解KSCN, NaSCNの近紫外, 可視, 赤外スペクトル

(C.A. 3618)

Jacob Greenberg; J.Chem.Phys. 39, 3158 (1963)

KSCNについて250°, 400°でNaSCNについて300°, 400°で赤外吸収スペクトルの吸収曲線を求めた。

融解に400°でNaOHを添加すると硫黄の沈殿を見た。

融解二成分系 $\text{NaNO}_2 - \text{Ba}(\text{NO}_2)_2$, $\text{KNO}_2 - \text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ の内部摩擦

(C.A. 3706 g)

O.N.Shokina他1名; Zh.Fiz.Khim. 37, 2337-9 (1963)

二成分系 $\text{NaNO}_2 - \text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ の粘度を240~340°Cで測定した結果は加成則より予想される値よりも小さい。 $\text{KNO}_2 - \text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ につき 310~350°Cでの測定値も同様な傾向を示した。又 $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ の粘度及び粘性の活性化エネルギーの異状に大きいことから融解状態では完全解離が行なわれていなくて BaNO_2^+ の存在が予想される。

融解塩系 $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2 + \text{KCl} | \text{Zn}$ の電気化学的性状 (C.A. 3727 g)

Giovanni Serravalle他1名; Atti.Accad.Nazl.Lincei, Rend., Classe Sci.Fis., Mat.Nat. 34, 183~9 (1963)

融解塩系 $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2 + \text{KCl} | \text{Zn}$ での大きな濃度分極は電解質の組成により大きく影響されるが、電流密度によつてはあまり影響されない。

使用した電解質の組成としては次のものである。

$$n_{\text{KCl}} / n_{\text{ZnCl}_2} = 0.5, 0.9, 1.0, 1.6, 2.0$$

Cdについても Znの場合と殆んど同様であつた。

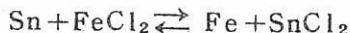
融解 $\text{FeCl}_2 - \text{KCl}$ 及び $\text{SnCl}_2 - \text{KCl}$ 系中での Fe と Sn の平衡電位，並びに反応 $\text{Sn} + \text{FeCl}_2 \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{SnCl}_2$ の平衡定数 (C.A. 3727 h)

Y.K. Delimarakii 他1名; Zh. Prikl. Khim. 36, 1929-32
(1963)

Sn-Fe 間の電位差が KCl との二成分系中で，温度及び FeCl_2 と SnCl_2 の濃度の関数として表わされた。

次のセル $\text{Fe} | \text{FeCl}_{2\text{C}_x} + \text{KCl} | \text{アスペスト} | \text{SnCl}_{2\text{C}_x} + \text{KCl} | \text{Sn}$ で Fe の電位は Sn のそれよりもより大きく，その差の最大値は C_x が約 50 mole% の時であり， $\text{C}_x = 36\%$ のときその差 $\Delta E = \pm 0.0035$ (550°)

次の反応の平衡定数の値は 173.7



融解アルカリ塩化物中におけるポーラログラフ的研究

I $\text{NaCl}-\text{KCl}$, $\text{LiCl}-\text{KCl}$ 系中での微小 W 電極 (C.A. 3731 h)
K. Schwabe 他1名; Z. Anorg. Allgem. Chem., 325, 181-90
(1963)

等モル混合物の $\text{NaCl}-\text{KCl}$ (735°), $\text{LiCl}-\text{KCl}$ (450°) 中で，陰極陽極に W 線を用い，又照合電極としても W (spiral) を使用した。

Tl^+ , Zn^{++} , $\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}$, Cu^+ , Cd^{++} , Fe^{++} , Pb^{++} , Co^{++} , Ni^{++} 等の半波電位が求められ，この順序に陽側へ増大する。

電極過程はいずれも非可逆性であつた。

融解アルカリ塩化物中におけるポーラログラフ的研究

II $\text{LiCl}-\text{KCl}$ 中での滴下 Bi 電極の適用 (C.A. 3732 a)
K. Schwabe 他1名; Z. Anorg. Allgem. Chem., 325, 191-5
(1963)

滴下 Bi 電極を $\text{LiCl}-\text{KCl}$ (450°) 溶液へ適用し， Tl^+ , Zn^{++} , $\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}$, Cu^+ , Cd^{++} , Fe^{++} , Pb^{++} , Co^{++} , Ni^{++} 等について測定した。

イルコヴィツチ式が適用できることが判つた。

融解塩化物中の金属の物質移動 (C.A. 3742 h)

C.Edeleanu 他1名; J.Inst.Metals 88, 321 (1960)

液体金属中に他の固体金属を浸し、それがわずか溶解する場合に、そこに温度勾配がある場合物質移動現象が起る。即ち高温部で固体金属が溶解し、低温部で再析出が起る。これと同じ現象が融解塩中や融解NaOH中でも起り Ni, Fe, Ag, Cu 等について融解NaCl-KCl(等モル%) 中でのこの現象を調べた。

液体金属中の Cu, Ni, Fe の溶解拡散 (C.A. 3830 c)

P.M.Shurygin 他1名; Izv.Vysshikh Uchebn.Zavedenii, Tsvetn.Met. 6, 58-63 (1963)

液体Zn, Cd, Sn, Pb, Sb, Bi 及び Cu-Al 合金中での Cu の溶解速度及び拡散係数が求められ、又液体Cu 中での Fe, Ni のそれらが求められた。

拡散の活性化エネルギーは 5.8~11.6 kg/mole, 拡散係数は $\sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec.}$

Knudsen 法による蒸気圧測定の精度 (C.A. 4827 f)

A.J.H.Boerloom; Vakuum-Tech. 7 (12), 205-7 (1963)

Knudsen 法について、とくに流出蒸気の質量分析法による決定ということに関して論議している。Sr と Sb の蒸気圧を測定し、

$$\log P(\text{torr}) = -7.628/T + 7.498 \quad (775-925^\circ\text{K})$$

$$\log P(\text{torr}) = -10.286/T + 10.520 \quad (630-740^\circ\text{K})$$

という式を得た。

溶融 KNO₃-LiNO₃ における表面活量 (C.A. 4829 g)

Klaus F.Guenther; J.Phys.Chem. 67 (12), 2851-3 (1963)

Na アルキル, Na 過アルキル弗化物, アルキルアムモニウムハロゲン化物は 166° で KNO₃-LiNO₃ の共晶混合物中に溶解する。表面張力と bulk 濃度との関係は Szyszkowski 型の $\pi = K_{1r_0} \log(1 + c/K_2)$ なる式によつて表わされた。K₁ は与えられた均一系に対する定数であり, K₂ はその系の連続数に対して系統的に変化する。K₁ は溶質分子の断面積に直接的な関係を有し、その場合 K₂ は溶質分子の極性に關係する。また溶融塩に適用される簡略化した Gibbs の吸着式が見出された。 (*)

錯塩をもつた多元相互系の細分組成状態図 II. 錯塩生成とともに
adiagonal 型の多元相互系の第1次プリズムの幾何学的断面

(C.A. 4855 h)

V.I.Posypaiko; Zh.Fiz.Khim. 37(10), 2266-72 (1963)

adiagonal 型の系の組成状態図を表わす1番目のプリズムの幾何学的断面は6つの塩 $\text{Li}_x \text{K} \parallel \text{Cl}_x \text{SO}_4$, WO_4 の四元系と8つの塩 $\text{Li}_x \text{K} \parallel \text{Cl}_x \text{SO}_4$, WO_4 , BO_2 をもつた5元系で示される。両方の系は2つの錯塩を生成する。2番目のプリズムの断面は1つの錯塩をもつた9つの塩 $\text{Li}_x \text{Na}_x \text{Rb} \parallel \text{Cl}_x \text{Br}_x \text{SO}_4$ の系で表わされた。

系 $\text{RbCl}-\text{WCl}_6$, $\text{RbCl}-\text{WCl}_5$, $\text{CsCl}-\text{WCl}_6$, $\text{CsCl}-\text{WCl}_5$

(C.A. 4856 f)

I.V.Vasil'kova 他2名; Zh.Naorgan.Khim. 8(10), 2369-71 (1963)

$\text{RbCl}-\text{WCl}_5$ は 410° で分解溶融する化合物 RbWCl_6 と 726° で融解する Rb_2WCl_7 からなりたっている。 $\text{RbCl}-\text{WCl}_6$ は同じように $\text{KCl}-\text{WCl}_6$: Cl が生じ、分解溶融化合物 RbWCl_6 は WCl_6 と反応しない。 $\beta \rightarrow \alpha \text{RbWCl}_6$ は 300° で転移する。共晶融点は WCl_5 の m.pt の少し下であり $1.5 - 2\%$ PbCl_1 を含んでいる。外観上は WCl_5 と RbWCl_6 が固溶体を作る。 $\text{CsCl}-\text{WCl}_5$ と $\text{CsCl}-\text{WCl}_6$ においてそれぞれ m.pt が 510 と 748° の化合物 CsWCl_6 と Cs_2WCl_7 を生成する。m.pt が $568 \sim 275^\circ$ の共晶は 89 と $\sim 2\%$ CsCl でみられる。

液々界面間の拡散 I 特種の界面拡散について (C.A. 4861 a)

Ladislav Valko; Chem Zvesti 17(4), 221-8 (1963)

拡散物質の分子が第2相の分子と反応するような界面拡散について理論的に計算した。

蒸気-融体平衡 X 静止平衡圧測定用装置 (C.A. 4873 c)

H.A.Friedman; U.S.At.Energy Comm. TID-7655, 414-29 (1962)

蒸気圧と温度の関係を $\sim 1/10$ の 体積の融体と $9/10$ の 蒸気をもつた系の全組成範囲について測定するための装置について述べている。

高温相平衡を決定するのに用いられる分析技術 $\text{UO}_2-\text{ThO}_2-\text{O}_2$ 系に対する応用 (C.A. 4873 f)

George Scatchard 他2名; J.Am.Chem.Soc. 86 (2), 125-7
(1964)

固態系について研究するためのX線回析，全相学，偏光顕微鏡，電子顕微鏡，電子管分析計について述べている。

溶融アルカリ塩化物中のCo(II) 塩化物の熱力学的性質

(C.A. 4875 h)

W.Trzebiatowski 他1名; Bull.Acad.Polon.Sci., Ser.Sci.
Chim. 9 (10), 605-12 (1961)

(+) Cl_2 , C | $\text{MCl}-\text{CoCl}_2$ (x_1) + MCl (x_2) | Co (-) なる電池の起電力を測定し，アルカリ塩化物中に溶融した CoCl_2 の熱力学的関数を計算している。たゞしMはK, Na, Li であり $x_1 \leq 0.037$ (CA 54, 18132 e)。

溶融硝酸塩に関する融点降下測定とイオン混合結合力

(C.A. 4879 c)

G.J.Janz 他1名; J.Phys.Chem. 67 (12), 2857-8 (1963)

NaNO_3 中に 15 の 溶質をとかした場合の融点降下値を測定している。100 g の NaNO_3 に 0.1~0.2 g 添加すると無限 稀釈から 0.120 M までの組成範囲についてしらべたことになる。各々の溶質に対して K_f (deg/mole), v (溶媒に關係のない粒子の数), ΔE_{mix} (cal/mole) の順序で示すとつきのようになる。

LiNO_3 , 16.14, 1.00, exothermic; RbNO_3 , 16.32, 1.01, exothermic; CsNO_3 , 16.03, 0.99, exothermic; TlNO_3 15.75, 0.98, endothermic; NaF , 17.26, 1.07, exothermic; NaCl , 15.96, 0.99, endothermic; NaBr , 13.03, 0.81, —; NaI , 10.88, 0.67, —; $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, 15.14, 0.94, endothermic; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$,

15.49, 0.96, endothermic; $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, 16.31, 1.01, exothermic;
 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 16.17, 0.98, exothermic; CaCl_2 , 43.34, 2.70, ;
 SrCl_2 , 45.45, 2.83, —; BaCl_2 , 45.47, 2.84, .

硝酸銀の溶融と予備溶融

(C.A. 4879 f)

G.J.Janz 他1名; J.Phys.Chem. 67 (12), 2857-8 (1963)

AgNO_3 の比熱と溶解熱が再確認されている。新らしいデーターと以前のデーターを結びつけて、新しい値を与えた。 $\Delta S_{tr} = 1.35 \pm 0.12 \text{ cal/deg.mol.}$

($T_{tr} = 433^\circ\text{K.}$) $\Delta S_f = 6.18 \pm 0.07 \text{ cal/deg.mol}$ ($T_f = 483^\circ\text{K.}$)

AgNO_3 の新らしい融点降下定数は $K_f = 26.39 \text{ deg/mol-kg}$ である。これらの結果は $3 - 600^\circ\text{K}$ におけるこの塩の比熱曲線を完成している。この研究で得た C_p の値は 24.7 ± 1 (420°K.), 20.7 ± 0.5 ($433 - 483^\circ\text{K.}$); 28.0 ± 0.4 ($483 - 574^\circ\text{K.}$) cal/deg.mol である。

非鉄金属の乾式および電解製錬における表面現象に関する法則

(C.A. 5116 d)

A.I.Belyaev.; Poverkhn.Yavleniya v Met.Protsessakh.

Sb.Tr.Mezhvuz.Konf., Moscow 1961, 7-22 (Pub. 1963)

Al, Mg, Ti の冶金における界面張力 σ_{12} の重要性について検討している。データーにもとづいて、金属の收率を増加するために σ_{12} を増加することが必要である。このことはまた電極と電浴あるいは炉のライニング中に溶融したスラグまたは塩類が浸透することを減少させることにもなる。この σ_{12} の減少は液態内における表面活性と不活性成分の含有量によってきまるものであり、また固態の d.c.との分極によつてもきまるものである。

La_2O_3 , Nd_2O_3 多結晶の熱膨張

(C.A. 6226 g)

R.E.Mistler 他2名; U.S.At.Energy Comm.TID-17339,
10 pp (1961)

六方晶系多結晶の試料について dilatometer 法で常温から 1050° までの線膨張係数を測定した。

reciprocal 溶融系中の固溶体 (C.A. 6257 g)

Milton Blander 他1名; J.Am.Chem.Soc. 86 (3), 319-22
(1964)

NaNO_3 , KNO_3 およびこれらの混合系溶融塩の溶解熱 (ΔH_{soln}), AgI , AgBi のこれら溶融塩中への溶解積 (K_{sp}) を起電力法で測定した。

硫酸カリウム, タリウム, 鉛系状態図 (C.A. 6258 f)

E.L.Bakunskaya 他2名; Zh.Neorgan.Khim. 8 (12), 2748-50 (1963)

K , Tl , $\text{Pb} \parallel \text{SO}_4$ 系を 14 の断面で決定した。 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{PbSO}_4$, m, 946° , $\text{Tl}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{PbSO}_4$, m, 616° その他が明らかにされた。

$\text{SmCl}_3 - \text{Sm}$ および $\text{YCl}_3 - \text{Y}$ 系 (C.A. 6259 b)

O.G.Polyachenko 他2名; Zh.Neorgan.Khim. 8 (12), 2818-19 (1963)

$\text{SmCl}_3 \cdot 4\text{SmCl}_2$, m. 644° , SmCl_2 の変態は 780°C .

$\text{SmCl}_3 \cdot \text{SmCl}_2$ の m. は 677° , 859° .

YCl_3 の m. 721°C , 蒸気圧 $\log P = 42.169 - (17.470/T) - 9.061$
 $\log T$

$\text{PbO} - \text{SiO}_2$ 溶融塩中の PbO の活量 (C.A. 6259 d)

V.I.Mirenko 他1名; Ukr.Khim.Zh. 29 (11), 1160-4 (1963)

$\text{Pb} \mid \text{PbO}(x) + \text{SiO}_2(1-x) \mid \text{O}_2(1\text{atm})$ の起電力測定。 $4\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{PbO} \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{PbO} \cdot 3\text{SiO}_2$ に対応し, PbO の活量は SiO_2 が加わると急に減少する。

$\text{MoCl}_5 - \text{AlCl}_3 - \text{NaCl}$ 系 (C.A. 6260 e)

B.G.Korshunov 他1名; Zh.Neorgan.Khim. 8 (11), 2585-8 (1963)

MoCl_5 3.0, AlCl_3 48.5, NaCl 48.5 mol% に m.p. $140 \pm 2^\circ$ の共晶点がある。

Nb, Mo, Ta, W の三元, 四元系 (C.A. 6260 g)

J.J.English.; Doc. N 63-16586, 139 pp (1963)

相互溶解限, 結晶構造。

Li, KNO₃ 溶融塩中の Cd, Pb イオンの会合 (C.A. 6264)

J.Braunstein 他1名; Inorg.Chem. 3 (2), 218-21 (1964)

CdCl⁺, PbCl⁺, CdBr⁺, PbBr⁺ を起電力測定から見積り, 格子模型によつて説明した。

溶融塩中の錯イオン (C.A. 6265 d)

D.Inman 他2名; J.Chem.Soc. 1964 (Jan), 348-52

錯イオンの安定度を電子計算機により求める方法。

TiCl₄-NbCl₅-POCl₃, TiCl₄-TaCl₅-POCl₃ 系 (C.A. 6268)

B.F.Markov 他2名; Ukr.Khim.Zh. 29 (10), 1035-42 (1963)

TiCl₄ · Nb(Ta)Cl₅ · 3PoCl₃ m.p. 96° (1135°)。

TiCl₄ の精製に有用。

CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系の熱力学的性質 (C.A. 6271 b)

I.T.Sryvalin; Forsirovaniye Domennoi Plavki, Tr.Nauch.

Konf.po Teor.Vopr.Met.Chnguna, Dnepropetrovsk 1961,

107-11 (Pul. 1963)

bond エネルギーの不規則性を考慮して算出した。

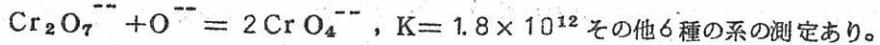
KNO₃ 溶融塩の中の酸塩基平衡恒数 (C.A. 6271 c)

A.M.Shams El Din 他1名; J.Inorg.Nacl.Chem. 25 (12),

1537-8 (1963)

Cu | CuO (350°) 電極, Cu | CuO | O²⁻ の E° = -830mv vs. Ag/Ag

(±) を用いて測定した。



共晶溶融塩の粘度，密度 (C.A. 6272 a)

M.M.Vetyukov 他1名; Zh.Prikl.Khim. 36(11), 2385-91
(1963)

Cd(NO₃)₂-NaNO₃, Ca(NO₃)₂-NaNO₃, KNO₃-NaNO₃,
KNO₂-NaNO₂ 系 の η と α の測定。

ケイ化クロム融体の電気伝導度 (C.A. 6297 a)

B.A.Baum 他2名; Fiz.Metal.i Metalloved. 16(6), 939-41
(1963)

ケイ化クロムは Cr₃Si 組成を除き，純Cr と同程度の電導度，Si 含量が増すと
大きくなる。

溶融塩中での電流規正，電位規正下測定法による測定結果の一一致

(C.A. 6482 c)

Yu.K.Delimars'kii 他2名; Dopovidi Akcad.Nauk.Ukr.
RSR 1963(9), 1199-201

PbCl₂ in NaCl-KCl 中，pt を電極とし，電流 i，電位 u，時間 t とし，
F(i, u, t) を i, u, t, 座標で表わせば，u一定下の i-t 関係，i一定下
の u-t 関係も測定法に無関係に同じ値を示す。

Mo 微小電極を用いた KCl-LiCl 共晶溶融塩中の数種の金属イオンの
ポーラログラフィー (C.A. 6486 f)

Hidehiro Goto 他2名; Nippon Kagaku Zasshi 84(4),
332-6 (1963)

450°, Zn(II), KCl-LiCl のポーラログラフィー。

溶融塩中のガラス電極の研究 (C.A. 6487 d)

A.A.Kolotii; Ukr.Khim.Zh. 29(11), 1169-72 (1963)

Pt-Mo ガラス電極は Na^+ を含む溶融塩中の基準電極となることを明らかにした。

高融点塩類（溶融塩）における融解過程の統計熱力学に基く理論

(C.A. 7472 a)

George Petit; Compt.Rend. 257 (26) 4150-2 (1963)

高温度における水点法によつて得られた結果に基き，Lindemann の融解理論から導かれる一般式 (Traite Chim.Phys. 2, 279 (1947)) を各種塩類にあてはめて論議する。

二成分系硝酸塩の密度および分子容

(C.A. 7485 b)

P.I.Protsenko 外2名; Fiz.Khim.Analiz Solevykh Sistem. Sb. 1962, 113-17

各温度における浮力測定による方法を用いて， $\text{LiNO}_3-\text{CsNO}_3$ ， $\text{AgNO}_3-\text{KNO}_3$ および $\text{AgNO}_3-\text{CsNO}_3$ 系混合溶融塩の密度を $180\sim300^\circ$ にわたつて測定し，密度と分子容の等温線を求めた。

互変置換型溶融塩の分子容

(C.A. 7506 e)

B.F. Markov 外1名; Ukr.Khim.Zh. 29 (11) 1128-35 (1963)

次に示す二成分系融液の密度測定を行なつた。

$\text{KNO}_3-\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ， $\text{NaCl}-\text{KBr}$ ， $\text{KCl}-\text{PbBr}$ ， $\text{KBr}-\text{CsCl}$ ，
 $\text{NaCl}-\text{CsBr}$ ， $\text{NaCl}-\text{AgBr}$ ， $\text{KCl}-\text{AgBr}$ 。

測定結果からこれらの二成分系では分子容に加成性のなりたつことが示される。しかしこのことは $\text{Na}^+ \text{Ag}^{||} \text{Cl}^- \text{Br}^-$ および $\text{Ag}^{||} \text{Cl}^- \text{Br}^-$ の互変置換型融液にはあてはまらない。

$\text{CuO}-\text{Cu}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系の相平衡

(C.A. 7506 f)

A.M.M.Gadalla 外2名; Trans.Brit.Ceram.Soc., 62 (1)
45~66 (1963)

$\text{CuO}-\text{Cu}_2\text{O}$ 係および $\text{CuO}-\text{Cu}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系における平衡関係を温度および

酸素圧に関して調べた。

温度変化および酸素圧変化に対する Cu の酸化平衡について相律を適用することによつて考察した。

溶融塩における分配現象に関する研究 KNO_3 と AgBr との混合融液中の TlBr の分配 (C.A. 7510 h)

John H.Kennedy ; J.Chem.Eng.Data 9(11) 95~8 (1964)

KNO_3 - AgBr 混合融液間における TlBr の分配係数を $450\sim 550^\circ$ の温度範囲にわたつて調べた。 KNO_3 相中における Br^- 濃度を変化させるために KBr を添加してゆくという実験で、最小二乗法による計算結果から KNO_3 中における会合定数および TlBr の分配係数を求めた。

$\text{MgO}-\text{FeO}$ 固溶体の熱力学的性質 (C.A. 7515 g)

I.V.Gordeev 外2名; Vestn.Mosk.Univ., Ser II, Khim. 18 (6) 59~61 (1963)

$\text{MgO}-\text{FeO}$ 固溶体中における FeO の熱力学的性質を $\text{Fe}, (\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} | 0.15$ モル $\text{CaO} + 0.85$ モル $\text{ZrO}_2 | \text{Fe} \cdot \text{FeO}$ なる電池の起電力測定により、 $900\sim 1200^\circ$ の温度範囲で測定した。

溶融塩の熱量計による研究 (C.A. 7516 f)

Tch Hu 外2名; J.Phys.Chem. 68 (2) 387~90 (1964)

350° における $\text{NaCl}(\text{c})$ と $\text{NaNO}_3(\text{liq})$ の溶解熱 ($\Delta H^\circ = 6.04 \text{ kcal/mole}$) NaNO_3 の融解熱 ($\Delta H^\circ = 3.57 \text{ kcal/mole}$) および $\text{NaNO}_3-\text{KNO}_3$ 共融物中における AgCl の結晶化熱 ($\Delta H^\circ = -18.9 \text{ kcal/mole}$) を測定した。

クリオライト中における Al の溶解熱 (C.A. 7517 e)

Camille Nicollin 外3名; J.Chim.Phys. 60 1372~3 (1963)

クリオライト融液中における Al の溶解熱は Al の添加量とともに減少する。

ZnCl₂ および ZnBr₂ 融液の熱含量および気体の分子定数

(C.A. 7518 a)

Daniel Cubicciotti 外1名; J.Chem.Phys. 40 (4) 978-82

(1964)

ZnCl₂ と ZnBr₂ の熱含量を室温から 700° の温度域で測定した。固体塩化物の熱容量 (cal/mole·degree) はそれぞれ $14.5 + 5.5 \times 10^{-3} T$ および $12.6 + 10.4 \times 10^{-3} T^{\circ}\text{K}$ (cal/mole·degree) である。液体の熱容量はそれぞれ 24.1 および 27.2 cal/mole である。また融解熱は 2.45 および 3.74 kcal/mole である。これらの熱的数値は Keneshoa の蒸発のエントロピーと結びつけた場合、計算値より 5 エントロピー単位だけ大きく、この相違について説明している。

高温における無機物質の原子生成のエントロピー (C.A. 7518 h)

V.A.Kireev; Izv.Vysshikh Uchebn.Zanedenii, Khim.i
Khim.Technol. 6 (5) 751~3 (1963)

Rossini, Kelley, Stull らのデータに基いて、各種元素および簡単な無機化合物の高温における原子生成のエントロピーについての計算を行なつた。

融液の電解過程における光電効果の利用

(C.A. 7680 d)

S.M.Sutovskii; Zavodsk.Lab. 29 (12) 1472-4 (1963)

Mg の電解析出に際して陽極ガス流中から析出した活性化塩化物フィルム上に認められる光電効果を陽極ガスの純度や MgO の濃度の決定に用いることができる。

弗化物融液中における Zr および U の電流-電圧曲線 (C.A. 7680 e)

D.L.Manning 外1名; J.Electroanal.Chem. 6 (4) 328~9
(1963)

一般的に云われている限界電流と電解浴の濃度との関係は誤りが多い。これは電極の表面状態によるばかりでなく、融液中に存在する微量の不純物の影響にも関係する。このため UO₂ や ZrO₂ が一部析出することになる。

クリオライト-アルミナ融液中におけるAlの溶解性 (C.A. 7680 g)

L.A.Firoanova ; Sb.Nachn.Tr., Inst.Tsvetn.Metal.

No.35, 68~84 (1963)

グラフライト, コランダム, スチールまたは鉄-アルミニウム製容器中, 1020°でアルミニウムを $2.6\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3 + 8\% (\text{wt}) \text{Al}_2\text{O}_3$ 融液に溶解させる場合, (ただし, 電極は金属および融液のそれぞれに挿入する。) 流れる電流の時間的変化を測定した。

Te - TeO₂ 系

(C.A. 7749 c)

E.A.Buketov 外4名; Zh.Neorg.Khim. 9 (1) 224~5 (1964)

熱的およびX線的構造解析法を用いて Te - TeO₂ 系 の溶融状態図を調べた。

実験結果から, Te と TeO₂ は液相 ($\leq 800^\circ$) もしくは固相のいずれの場合にもかなりの程度には混合しないことが示された。

高温におけるほう酸塩の熱的性質 アルカリ土類ほう酸塩および鉛ほう酸塩およびこれらの組成のガラス (C.A. 7765 f)

Daniel R.Stewart 外1名; J.Am.Ceram.Soc. 46 (12) 593~6 (1963)

ほう酸塩ガラスおよび結晶性ほう酸塩について, 25~1100° の温度範囲における熱含量および25°における2N-HNO₃に対する溶解熱を測定した。融解熱, 融解のエントロピー, エントロピーの温度変化をあわせて表記した。

軟化温度域における二酸化ゲルマニウムの粘度 (C.A. 7768 g)

S.V.Nemilov; Zh.Prikl.Khim. 36 (11) 2541~2 (1963)

分光学的純度のGeO₂ の粘度をその軟化温度域において, $\Delta \ln \eta = \pm 0.03$ の精度で測定した。

B

Ti, Zr, Th, U溶融塩電解槽の加熱方式 (C.A. 6489 g P)
Deutsche Gold u.Silber-Scheideanstalt ; Ger. 1,160,646,
Jan. 2, 1964

黒鉛を槽内に入れこれに通電し抵抗加熱し、同時にこの黒鉛を陽、陰極とする。

2. アルミニウム

A

融解塩浴から電析させた Al 被覆の光沢におよぼす Mn の影響

(C.A. 194 d)
L.W.Austin 他 2名; Electrochim. Technol. 1 267~72
(1963)

融解塩浴からの Al の析出は特徴のある白色で外見上くもりがない。Al-Mn 合金 (Mn 含量 1.6% 以下) の析出は処理したように輝く。浴組成の調製と最高位置条件の方法を検討した。明らかなことは被覆の腐食抵抗は析出合金中の Mn の含有量が増加するにつれてよくなることである。

LiF-AlF₃ 及び Na₃AlF₆ - LiAlF₆ 系融態の粘度 (C.A. 1162 f)
M.M.Vetyukov 他 1名; Zh.Prikl.Khim. 36(9), 1905-9 (1963)

溶融LiF-AlF₃の1000~1200°Cにおける粘度 η および活性化エネルギーは25 mole% AlF₃で最大値を示し、これは丁度Li cryoliteの組成に相当した。溶融Na₃AlF₆-Li₃AlF₆系では η は最小値をもち、その傾向は1100°Cよりも900°Cの方が顕著であつた。その時の組成はこの系の共融点に相当した。

400~650°におけるAlとCO₂との反応 (C.A. 2589)

R.J.Breakspere.外2名; Proc.Chem.Soc.1963(Oct), 304.

¹⁴Cを含むCO₂を用いて、500~650°でAl上にCの極少量が析出することをみとめた。400~450°ではCはみとめられなかつた。

Al₂O₃製造法に関する工業的方法と原料について

(C.A. 5101 a)

G.Monev, 他2名; Khim.i Ind.(Sofia) 35, (4), 143-6
(1963)

いろんな原料から湿式および乾式、アルカリおよび酸処理による方法あるいは電熱法による方法でAl₂O₃を製造することについて述べている。

Alの製造に重要な意義をもつ系についての物理化学的解析 VII

Na₃AlF₆-Al₂O₃-NaCl系融体の密度 (C.A. 5116 c)

K.Matiashovsky 他2名; Chem.Zvesti 17, 605-15 (1963)

1000°におけるNa₃AlF₆-Al₂O₃-NaCl系融体の密度が組成によって、どのように変化するかのグラフを作つた。Na₃AlF₆-Al₂O₃系においては融体の密度はAl₂O₃濃度が増大するほど減少する。Na₃AlF₆-Al₂O₃系の融体にNaClを加えると密度は減少する。この減少は融体中に比較的大きい半径のCl⁻が入ることと、Na₃AlF₆-Al₂O₃-NaCl系融体の初結晶温度がNaClの濃度とともに減少することによつておこるのである。

B

透析または電気透析によるアルミナ製造の増産について

(C.A. 1361b P)

Femipari Kutato Interet ; Hung. 150,380, Aug. 15,
1963, Appl. Feb. 24, 1962; 2pp.

アルミニン酸塩の溶液の分解速度及び加水分解の効率は 20~100°C での透析によ
つて増進される。

苛性ソーダとボーキサイトの有効な反応

(C.A. 2566)

Almasfuzitoi Timfoldgyar ; Brit. 939,617, Oct. 16, 1963;
濃熱NaOH 溶液で、オートクレーブ中で加圧してボーキサイトを連続浸出する際、
Na-Al シリケート（ナトロライト）のクラストがオートクレーブの壁に生成するの
のを防止する方法を述べている。
操業例として Al_2O_3 52.2, SiO_2 4.7, Fe_2O_3 21.6 および TiO_2 2.4 % の
ボーキサイトを $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比 2.92 で浸出する方法について述べている。

透明アルミナ

(C.A. 6517 h P)

General Electric Co.; Brit. 936,463 Sept. 11, 1963.

40%透過度のアルミナの製造法。

3. アルカリ，アルカリ土

A.

アルカリ金属の硝酸塩及亜硝酸塩の揮発性 (C.A. 38 e)

C.J.Hardy, B.O.Field; J.Chem.Soc. 1963 (Nov) 5130-4

すべてのアルカリ金属の硝酸塩, KNO_2 , $NaNO_2$ の分解しないもの ($LiNO_2 \cdot 3H_2O$ を除く) について, $350 \sim 500^\circ$ で溶体からの圧 ($\sim 5 \times 10^{-3} mm$) で分類, 一方で種々の金属の共有硝酸錯塩での揮発性が比較され, 他方で蒸気状態でイオン対として存在すると考えられる金属塩化物の揮発性と比較されている。

ナトリウム, カルシウムの弗化物と炭酸塩の三元系

(C.A. 50 h)

I.N.Belyaev and V.V.Rubleva; Fiz-Khim. Analiz

Solevykh Sistem Sb. 1962, 60-4

Visual-polythermic fusibility法で行つた。

$Na_2CO_3 \cdot CaCO_3 - CaF_2$ 系で二つの変態点がある。即ち Na_2CO_3 59.5%, CaF_2 34, $CaCO_3$ 6.5% 550 °Cで共晶, Na_2CO_3 55, CaF_2 26.5, $CaCO_3$ 18.5% で 557 °Cで変態点, 平衡固相は不变点がわかつた。

第一には Na_2F_2 , Na_2CO_3 , $CaCO_3$, CaF_2 , 第二には Na_2F_2 , Na_2CO_3 , $Na_2CO_3 \cdot CaCO_3$ である

溶体中に於けるハロゲン化物, メタ硼酸塩の交換 (C.A. 58 h)

S.A.Chernyakhovskii; Materialy 3-ei [Tret'ei]

Nauchn. Konf. Aspirautov

Rostovsk.Vniv., Rostov-on-Don, Sb. 1961, 204-7

$LiBO_2$ - $NaCl$, KCl , $CsCl$; KBO_2 - $LiCl$, $NaCl$, $CsCl$, LiF ,

$LiBr$. について visual-polythermal 法で行つた。若し陽イオンの物理化

学的性質が著しく異つているならば層が表われ，Li-Na（層の傾向），Li-K（層）Li-Cs（層の領域増加）の順で性質の差の増加で増加する。メタ硼酸イオングの分極度はCl⁻，Br⁻よりは小さいがF⁻よりは大きい。

CaHPO₄ · 2H₂Oの加熱によるエンタルピーの変化 (C.A. 62 b)

R.E.Mesmer and R.R.Irani ; J.Chem.Eng.Data 8 (4), 530-2 (1963)

CaHPO₄ · 2H₂Oを1300°迄加熱したときに起るエンタルピーの変化を示差熱分析で湿露囲気で決定した。熱量は次の如し 130°Cで2molの水蒸気 CaHPO₄ · 2H₂O の脱水 21.1 kcal/mol 430°でγ-Ca₂P₂O₇を得る CaHPO₄ の脱水 7.2 kcal/mol 850°でγからβの変態 0.2 kcal/mol, 1220°でβからα-Ca₂P₂O₇ 0.7 kcal/mol (CaHPO₄ · 2H₂O/molを基準にとつて)

金属の無水塩化物の製造 (C.A. 1310 g)

D.Christov ; Compt.Rend.Acad.Bulgare Sci. 16 (2), 177-80 (1963)

MCl₂ · 2H₂O (M=Ba, Cd, Sn, Mn, Fe, Co, Ni) はAcClによって脱水することができる。水和物の試料3~10gを20mlのAcClとともに丸底フラスコにいれ、室温で、または、還流しながら処理する。加熱すると Clの損失がおこる。

実験室規模における三層法によるMg合金の電解精製

(C.A. 1333 a)

O.A.Lebeder ; Tr.Vses.Nauchn-Issleb. Alyumin Magnievyi Inst. 1962 (48), 102-11

MgCl₂ 10, BaCl₂ 10, NaCl 40~50, KC1 30~40%を含む電解質を用いた時に、最高電流効率及びsludgeの最小生成率を得た。密度の差が大なる為、Mgは電解質の表面に浮遊被覆し、電解質の加水分解するのを防いだ。MgCl₂ 10, KC1 60~75, NaCl 15~30%の電解質の場合は電解質とMgとの比重差は小となり、陰極Mgの層は厚くなり、電解質の加水分解からの保護をした。粗Mg

のweighting materialとしては Cu が推奨され、また、Mg-alloys に対しては Zn がよい。Mg-Cu alloys の電解精製の場合の陽極電流密度の最大許容は 0.6 A/cm^2 で、35 % の抽出時に Mg を追加する必要がある。Mg-Zn alloys の場合は 0.8 A/cm^2 である。

シリコン中のリチウムの拡散 (C.A. 2347)

Yu.M.Shashkov 外1名; Dokl.Akad.Nauk SSSR 128, (5), 937-9 (1959)

p-型 Si への Li の拡散係数と電気抵抗をしらべた ($420 - 800^\circ\text{C}$)。
 $D = 2.2 \times 10^{-3} \exp(16,200/RT) \text{ cm}^2/\text{sec.}$ である。

溶融アルカリ金属の二元混合物の混合熱 (C.A. 2377)

T.Yokokawa 外1名; J.Chem.Phys. 40 (1), 46-54 (1964)

Na, K, Rb および Cs の夫々の二元混合熱を $111 \pm 2^\circ\text{C}$ において測定した。 Rb-Cs を除いてすべての系で混合エンタルピーは正であつた。混合エンタルピーは周期律表ではなれたものほど正となり、かつ対称性が少なくなる。

KCl のゾーンメルティング (C.A. 2529)

T.M.Srinivasan; NASA, Doc. N63-12057, 16 pp (1962)

高純度 KCl 結晶をゾーンリフアイニングによって製造した。精製にさきだつて、塩を Cl 気流中で焼いた。ゾーンリフアイニングはシリカルツボ中で Cl 気流中で塩がルツボにひとつつかないようにして行なつた。純度はゾーンの通過回数によって向上するが 10 回以上やつても効果は少ない。塩の純度はイオン伝導の測定によって行なつた。

Li 中の Ti の耐食性 (C.A. 2606)

N.M.Beskrovainyi 外1名; Met.i Metalloved.Chistykh Metal., Sb.Nauchn.Rabot №4, 144-8 (1963)

市販の Ti (C 0.12, Fe 0.09%) および Ti-Al 合金 (Al 2.2, Mn 1.3, C 0.045%) は 100 時間の耐食テストに良好な結果を示した。Ti は Li 中のガ

スを吸収し、1000および1200°のテスト後、表面皮膜が出来、硬度の上昇と抗張力の減少の原因となつた。

1200°ではTiはLi中に可成りとけることがみとめられた。Ti-Al合金は800~1200°でAlがLi中に溶出するのが認められた。Ti-Al合金の溶接部も同様であつた。

溶融LiBr-LiCl塩溶液の熱力学的性質 (C.A. 4877 a)

Aleksander Krupkowski 他1名; Freiberger Forschungsh.
B83, 23-9 (1963)

溶融したLiBr-LiCl 塩融体の性質を説明するために古典熱力学と統計熱力学が用いられているつぎのような式を求めた。 $\ln \bar{P}_{\text{HBr}}/\bar{P}_{\text{HCl}} = 0.276 + \ln N_{\text{Br}}/N_{\text{Cl}} + 0.156 N_{\text{Cl}}^{0.97}$ 平衡恒数はつぎの反応に対して求められた $\text{LiCl}(g) + \text{HBr}(g) \rightleftharpoons \text{LiBr}(g) + \text{HCl}(g)$ 計算結果は実験値と非常によく一致する 1062 °Kにおいて $N_{\text{LiBr}} 0.216$ と $N_{\text{LiCl}} 0.784$ に対しては $\bar{P}_{\text{HBr}}/\bar{P}_{\text{HCl}} = 0.235$ (expt 1) と 0.235 (calcd); 0.437 と 0.567 に対しては 0.647 と 0.642, 0.632 と 0.368 に対しては, 1.392 と 1.392; 0.788 と 0.212 に対しては 29.22 と 29.30, 0.887 と 0.113 に対しては 6.042 と 6.044 である。

アルカリ土類金属のハロゲン化物における溶融と予備溶融効果

(C.A. 4877 f)

G.J. Janz 他2名; Trans. Faraday Soc. 59 (492), 2718-22
(1963)

転移熱 ΔH_{tr} と溶融熱 ΔH_f , それから転移のためのエントロピー ΔS_{tr} , 溶融のための ΔS_f が相転移 drop 熱量計によって決定された。

アルカリ金属, 銀の硝酸塩の溶融塩の分解電圧 (C.A. 6482 h)

P.I. Protzenko 他1名; Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Tsvetn. Met. 6 (5), 95-8 (1963)

Li, Na, K, Rb, Cs, Ag の硝酸塩の分解電圧を 200~500 °C で測定。

NaNO₂-KNO₂ 系融液の粘度 (C.A. 7483 g)

P.I. Protsenko 外1名; Zh.Neorgan.Khim. 9 (1) 152-5
(1964)

NaNO₂-KNO₂ 系混合溶融塩の粘度 η を 300~640° にわたって毛細管法を用いて測定した。Log $\eta - 1/T$ および Log $\chi - 1/T$ なる関係は直線的で $\chi^n \cdot \eta =$ 一定として表わされる。

ただし $n = \Delta E_\eta / \Delta E_x$ で、これは粘性流動および比電気伝導度の双方の活性化エネルギーの比である。

アルカリ硝酸塩の融解ならびに融解前駆現象 (C.A. 7483 h)

G.J. Janz 外2名; J.Chem.Eng.Data 9 (1) 133~6 (1964)

相転移における熱収支を求めるカロリメーター法を用いて、固相における転移および融解の場合の熱含量、転移熱、融解熱および転移のエントロピー融解のエントロピーについてのデータを求めた。

炭酸リチウム融液の平衡解離圧 (C.A. 7485 b)

G.J. Janz 外1名; J.Chem.Eng.Data 9 (1) 94~5 (1964)

溶融状態における Li₂CO₃ (融点 726°) について、CO₂ の平衡解離圧の 735~845° の温度域における値を報告する。Na₂CO₃ (融点 858°) についての測定結果もあわせて示す。

アルカリ炭酸塩融液中における腐食の研究 I 金属銀

(C.A. 7674 e)

G.J. Janz; U.S.Dept.Com., Office tech. Serv., AD 289, 005, 16 pp (1962)

Li₂CO₃, Na₂CO₃ および K₂CO₃ 系共融混合物中における Ag の腐食を 600~900° の温度で、重量減測定法によって調べた。

B.

硫化カルシウム (C.A. 7704 f P)

M.I.Chundakov; U.S.S.R. 157, 672 Oct. 14 1963, Appl.
Mar, 1962

石膏を500~900°で高温還元することにより, CaSを得た。活性炭とCaSを同時に得るために, 石膏をリグニンと混じ, 粒状化し, 乾燥した。ついで流動床において焼成した。

Mg及びその合金の溶融用フラックス (C.A. 1422 c P)

V.S.Astaulov 他3名; U.S.S.R. 154,668, July 17, 1963,
Appl.June 26, 1961

フラックスを包含しないようにインゴットを得るのに次の様な組成のフラックスを用いた。MgCl₂ 25~35, KCl 20~30, BaCl₂ 4~8, CaCl₂+NaCl <8, AlF₃ 7~14, MgF₂ 5~11, Mn-fluoride 3~8, CaF₂ 1~3%。(From Byul.Izobret.i Tovarnykh Znakov 1963, №10, 49)

4. Be, Ti, Zr, He

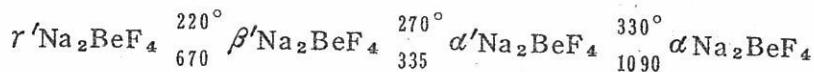
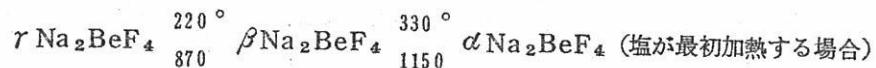
A.

Na₂BeF₄の相変態 (C.A. 62 a)

M.E.Levina; Vestn.Mosk.Univ.Ser. 11, Khim. 18 (5),
34-8 (1963)

Na₂BeF₄の熱容量を80~350°で測定し, 次の如き変態で変態熱が決定され

た。



(二回目の加熱の場合) 変態熱は Ca 1/mo 1

ナトリウムによる四塩化チタンの還元の機構と動力学

(C.A. 190 b)

V.D.Savin 他1名; Titan i ego Splavy, Akad.Nauk SSSR,
Inst.Met. 1963 172~85

Naによる TiCl_4 の還元は新しい方法によつて研究され、反応の熱化学と動力学の両方を研究することが出来た。反応系は標準照合物質と二つの相即ち蒸気相と液相からなつてゐる。反応間の温度変化と標準状態の温度の関係は電気プリツチによつて測定し温度一時間曲線を記録した。実験温度は $550^\circ \sim 860^\circ$ で行つてゐる (*)

Ti-Al 系の二元合金の電解分離 (C.A. 194 b)

V.S.Balikhin 他1名; Akad.Nauk SSR Inst.Met. 1963
230~5

Alから Ti の分離はそれぞれの塩化物の揮発度の相異に基く。60% Ti+40% Al 合金の電解分離は種々の電解液において行われる。陰極析出物は NaCl 溶中では 26.5~27.5%， $\text{CaCl}_2 + 3\%$ NaCl 溶中では 11.5~12.1%， CaCl_2 溶中では 6.9~7.1% の Al を含み、電解液中にある Al の含量はそれぞれ 0.30~0.36%，0.10~0.13%，0.07~0.09% である。

融解 NaCl 中の Ti と Al 電極の電位 (C.A. 197 f)

V.S.Balikhin 他1名; Akad.Nauk SSSR, Inst.Met. 1963
220-4 (1963)

電流密度を 0 から $1 \text{A}/\text{cm}^2$ に上げた場合の Ti, Al 3% を含む NaCl 電解液中の Ti, Al 陰極電位の変化を測定し、 TiAl の NaCl 溶浴への溶解を論じた。(*)

四塩化チタン中の気体不純物 (C.A. 218 a)

N.I.Delarova 他2名; Tr., Vses.Nauchn.-Issled. Alyumin.-Magnievyi Inst. 1960 116-21

工業的に作られた $TiCl_4$ は Cl_2 , HCl , CO , CO_2 , $COCl_2$ 等の他多くの有機化合物を含んでいる。これらの不純物の検出定量を吸収スペクトル法を用いて行つている。 (*)

$TiCl_4$ 中への $FeCl_3$ 及び $AlCl_3$ の溶解度 (C.A. 1174 g)

N.N.Ruban 他2名; Tr.Inst.Met.i Obogashch., Akad.Nauk Kaz.SSR 6, 22-9 (1963)

$TiCl_4$ 中への $FeCl_3$ 及び $AlCl_3$ の同時溶解について前報 (CA. 55, 11048 h; 56, 5741 i) と同様飽和法によつて測定した。70, 90, 105, 120 及び 127°Cで測定の結果, $AlCl_3$ を含む $TiCl_4$ 中への $FeCl_3$ の溶解度は過度の上昇とともに増加し 0.0087 から 0.23 wt % となつた。また純 $TiCl_4$ 中への溶解度は 0.0018 から 0.013 wt % に増加した。 $FeCl_3$ を含む $TiCl_4$ 中への $AlCl_3$ の溶解度も同様に, 0.23 から 3.33 wt % に増加し, また $TiCl_4$ 中への溶解度も 0.24 から 6.72 wt % となつた。 $TiCl_4$ - $FeCl_3$ - $AlCl_3$ 系の平衡に達するに要する時度は 70°で 70-6 時間, 127°で 21 時間を要した。

溶融塩化物から Zr の析出における陰極反応 (C.A. 1332 f)

M.V.Smirnov 他2名; Zh.Fiz.Khim. 37 (8), 1669-76 (1963); cf. CA 55, 16219 e, 19545 e, 20724 g

0.5~4.0 mol. % $ZrCl_2$ または 0.7~5.3% $ZrCl_4$ を含む KNO_3 + $NaNO_3$ (等モル混合) 溶融塩中における Mo 陰極の polarization について, 700~900±5°C, 電流密度 10^{-4} ~ $10 A/cm^2$ の範囲で研究した。

Be の冶金についての最近の進歩 (C.A. 1391 a)

R.Syre 他1名; Metallurgie (Paris) 60, 684-91 (1963)

Be 製造についての問題点, フレークス及び粉末の圧型, Be の押出し及び圧延についてのべられている。

Zr の乾腐食 (C.A. 1414 b)

J. Debuigne 他1名; Corrosion Reactor Mater., Proc. Conf., Salzburg, Austria, 1962, 2, 105-28 (in French)

non-alloyed Zr の 600~850°C における乾燥ガスによる腐食の研究の結果, CO₂ 中と O₂ 中では同じような速度を示した。腐食生成膜は両者とも monoclinic ZrO₂ であつた。

高真空中での Be の蒸発の機構 (C.A. 2591)

V.M. Amonenko 外3名; Dokl. Akad. Nauk SSSR 128, 977-8 (1959)

質量分析計を用いて測定した。真空度は 10⁻⁶ mm
850~1150° では Be₂⁺ のみが観察された。溶融温度以上では Be⁺/Be₂⁺ の比が変化し, 質量 9 のピークがみとめられた。1300°以上では Be⁺, Be₂⁺ と BeO⁺ がみとめられ, 質量 34 のピークが表われた。これは Be₂O によるものとしか考えられない。Mo のスクリーン上の黒灰色の沈殿を X 線でしらべた結果 Be₂O であつた。したがつて固相からの蒸発は Be₂, 液体からは Be である。1400°以上では真空中で Be + BeO → Be₂O となる。普通の条件下では Be₂O は安定であるが, BeO よりも蒸発しやすい。

金属チタンの陽極酸化 III 非水電解質中の生成

(C.A. 3713 h)

Masashi Koyama; Rikagaku Kenkyusho Hokoku 38, 321-7 (1962)

非水電解質中の金属チタン上に酸化被膜を作るための新しい方法を研究した。電解質として, 酸化ホウ素, ホウ酸アンモニウム, リン酸アンモニウム等々溶媒としてはモノ又はポリハイドリック, アルコール, 液体有機酸エーテル等を使用した。

塩化物-フッ化物系融解浴中での Zr の電解時における Hf の挙動

(C.A. 3727 c)

L.E. Ivanovskii 他1名; Tsvetn. Metal. 36, 65~9 (1963)

ZrとHfの分離のための電解浴として32.9%のフツカジルコニウムカリウム、1.4%のHf、41.8%のFを含むNaCl-KClの等モル混合物が使用された。浴中のFの割合を一定に保ち Hfの割合を1.5%から2.6%に増大しても電着物中のHfの濃度には影響はなく、Fの割合が12%から19%へと増加すると電着物中のHfの量は2倍になる。この他電着物中のHfの割合について浴中でのZrとHfとの量的関係が調べられた。

塩化物と弗化物の混合融体から Zr を電解析出する場合の陰極効果

(C.A. 5074 d)

M.V.Smirnov 他2名; Zh.Fiz.Khim. 37, (8), 1677-81

(1963)

Zrを含んだNaCl、KClの等モル混合物中のMo陰極の分極について800°でc.d.i = 10^{-4} ~ 10 Amp/cm²で研究した。Zrは陽極溶解によるか又はK₂ZrF₆またはZrCl₄として溶媒に加えた。F:Zrのモル比が2~26でZrの濃度[Zr]が一定で、Zrの限界放電電流 i_{lim}は[Zr]とともに直線関係以上に増加する。その結果はZrの電解精錬に対する塩化物-弗化物浴に対して少しも利点とならない。大きな残留電流はZrF₆²⁻ → ZrF₆⁴⁻なる反応によるものである。

BeO粉末の焼結 (C.A. 6437 h)

Raymond Coopersterin; U.S.At.Energy Comon. UCRL-6800 15 pp (1962)

高純度 Be化合物の熱分解により、高密度で焼結性より、収縮性の均一なBeOを製造する研究

電解による Ti 合金の製造 (C.A. 6476 c)

V.T.Musienko 他1名; Titan i ego Splavy, Akad. Nauk SSSR, Inst. Met. 1963 (9), 213-19

2-10%Alを含むTi構造材用合金をTi可溶性陽極、NaCl-KCl-TiCl₃電解浴を用いて電解で製造する。

TiO₂+Cより製造した酸化物一炭素電極の塩化物溶融塩中の電気化学的挙動 (C.A. 6482 a)

Ku-Hsing 他1名; Izv.Vysshikh Uchebn.Zavedenii,Tsvetn. Met. 6 (5), 83-8 (1963)

TiO₂+Cを900°, 3 hr 焼成した電極をTi電解用とする研究

Zr浴における弗化物一塩化物電解液に関する研究

(C.A. 7680 b)

A.I.Evstynkhin 外1名; Met; Metalloved chistykh Metal. Sb. Nauchn.Rabot №4, 11-17 (1962)

溶融塩混合物—K₂ZrF₆-KC1, K₂ZrF₆-NaCl, およびK₂ZrF₆-NaCl-KC1—の電解によって沃度法を用いた場合よりも, さらに純度の良い粉末状Zrを得ることができる。

塩化物融液中へのチタン溶解の際の陽極分極 (C.A. 7680 d)

B.F.Markov 外1名; Ukr.Khim.Zh. 29 (10) 1043~8 (1963)

MgCl₂ およびNaCl-KC1等モル混合物については750°で, LiCl-LiCl-KC1混合物およびCsClについては700°でそれぞれこれら融液中へのTiの陽極溶解過程中における分極現象をグラフで示した。

B.

溶融塩中のTiCl₂ (C.A. 5108 hP)

Vernon E. Homme; U.S. 3,113,017, Dec. 3, 1963

NaClとTiCl₂の溶融混合物はTiCl₄からスポンヂチタンを造る場合の第2段階の反応, あるいはTiの電解製錬反応に対して有用なものであり, 650°C位の温度で密閉した真空反応器内で, TiCl₄蒸気を溶融Naで還元することによって得られる (*)

Ti の電解加工 (C.A. 6488 gP)

Sud-Aviation, Societe Nationale de Constructions

Aeronautiques. Fr. 1,334,498, Aug. 9, 1963

電解加工中Hによる脆化を防ぐため電解液はクロム酸にハロゲン酸を加えた酸化性のものである。

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

A.

融解塩中のバナジウムの陽極分極 (C.A. 197 h)

V.V. Voleinik 他1名; Vestu. Akad. Nauk Kaz. SSR 19 41~8
(1963)

温度 500°, 700°において融解 LiCl-KCl 浴中のV陽極の電流密度を $5 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ から 5 A/cm^2 にすると陽極電位(塩素照合電極に対して)は -2 から -1.6 V に増加する。 10^{-3} A から 0.2 A/cm^2 の範囲では電位は指数的に増加する。しかし 1 amp/cm^2 以上では一定となり, 1:1 NaCl-KCl 融解塩の場合の分極作用と同様であるが電位はわずかに負の方向に移行している。 (*)

バナジウムカーバイドの抗張力測定 (C.A. 4875 f)

M.A. Gurevich; Zh. Neorgan. Khim. 8 (12), 2651-8 (1963)

バナジウムカーバイド又はオキシカーバイドの熱力学的性質を決定するための抗張力測定法について研究された。Slade と Higson (CA 13, 1175) によつて示された方法では $V_x O_y + ZC = V_x C_{z-y} + yCO$ なる反応が平衡に達していなく、また生成物がオキシクロライドを含んでいて動力学的関数に影響をおよぼす Alekseev と Shvartsman (CA 55, 12018 C) によつて示されたように O のない化合物と V 又は V 炭化物を反応させることによって満足な結果が得られる。

Ta, Nb の溶融塩電解法による製造, 分離 (C.A. 6482 g)

R Monnier 他2名; Helv.Chim.Acta 46, 2966-70 (1963)

水晶石浴に五酸化物をとかし, ^{182}Ta , ^{95}Nb を用いて分離を研究した。

RbCl-NbOCl₃ および CsCl-NbOCl₃ 系の熱的測定による研究

(C.A. 7504 h)

S.A. Shchukarev 他2名; Vestn.Leningr.Univ. 18 (16),

Ser.Fiz i Khim. №3, 132~3 (1963)

NbOCl₃-MC₁ (M=Rb, Cs) 系の相平衡図を熱的解析法によつて求めた。

化合物 MNbOCl₄, M₂NbOCl₅ および M₃NbOCl₆ が存在する。

6. R_E, Th, U

A.

液体トリウム合金を用いた転炉の冶金学的考察 (C.A. 167 h)

Richard M. Bidwell; ABM 19 557-69 (1963)

増殖物質として Th を用いた転炉の操作と設計を検討している。原子炉は液体 Pu の給供で Th 増殖部に U²³³ を生成している。

希土類元素の二塩化物 (C.A. 179 d)

O.G. Polyachenok 他1名; Zh. Obshch. Khim. 33 2797

(1963)

サーモグラフ法を用いて SmCl₃-Sm, ScCl₃-Sc, YCl₃-Y 系の状態図を研究した。また LaCl₃-La, PrCl₃-Pr, NdCl₃-Nd, YCl₃-Y, ScCl₃-Sc 系の蒸気圧データーによつて La や Y の溶解, Pr, Nd, Sc の二価のイオンの生成を示した。

炭化ウランの加水分解 (C.A. 188 b)

J.Spitze 他1名; Bull.Soc.Chim.France 1963 1854

酸溶媒におけるUCの加水分解はH₂，飽和炭水化物，わずかのC₂H₄の混合物を発生する。酸化作用物の存在では不飽和炭水化物(C₄以上の)を発生するがアセチレンは発生しない。

この反応によつてUC-UとUC-U-C系に存在するUの含有量の測定法を示した。UO₂の加水分解も炭水化物を生成するがこれは環状の炭水化物である。

クロノポテンシオメトリー及び電極インピーダンス測定による1:1

NaCl-KCl融解塩中のウラニール(VI)の電解還元

(C.A. 192 g)

R.W.Stromatt; J.Electrochem.Soc. 110 1277~82 (1963)

716°Cにおける融解NaCl-KCl中のUO₂(VI)の還元をクロノポテンシオメトリーによつて測定し，電位一時間曲線から反応が同じ電位附近で7段にわかつて起ることを示した(*)

Laから液体LaCl₂, LaCl₃の生成についての熱力学と分解電圧

(C.A. 193 h)

M.V.Smirnov 他1名; Dokl.Akad.Nauk SSSR 151 (4)

862~5 (1963)

LaCl₃-La系について温度の関数としての起電力測定から液体塩化物の分解電圧はLaCl₂, LaCl₃についてそれぞれ3.469-3.8×10⁻⁴T, 3.494-9.0×10⁻⁴Tである。これらのデーターからLaからのLaCl₃, LaCl₂の生成熱，生成のエントロピーを求めた。(*)

ウランの化学処理における複合体生成反応 (C.A. 235 d)

I.I.Chernyayev 他1名; At.Energ. (USSR) 14 383~94 (1963)

ウラン含有物質の処理における主な操作をコンプレックス生成反応にもとづいて記述した文献の総説。ウランの抽出・溶解・沈澱に関するあらゆる可能な反応を網羅し検討している。

溶融塩化物におけるUのZnによる置換 (C.A. 1319 e)

I.F.Nichkov 他2名; At.Energ. (USSR) 15 (4), 336-7
(1963)

NaCl-KCl の等モル混合溶融物中に UCl_4 を加え, He 気流中で無水状態における U^{4+} の金属 Zn による還元について, Pb reference electrode に対する Zn の potential を測定する方法によつて研究した。

Puの物理的性質 (C.A. 1405 d)

W.B.H.Lord; Met.Rev. 8 (31), 277-310 (1963)
A review with 87 references

融点における U 及び Pu の表面張力 (C.A. 1408 g)

B.Spriet; Mem.Sci.Rev.Met. 60, 531-40 (1963)

10^{-6} mmHg の真空中における drop wt.method による表面張力測定用の floating-zone-melting の装置がのべられている。U 及び Pu の表面張力の測定値はそれぞれ 1500 及び 550 dynes/cm であつた。酸化被膜の影響は U 及び Pu の表面張力の測定値に対しそれぞれ ~5 % 及び 10 % であつた。

UO_2 中への Pu の拡散 (C.A. 2348)

F.Schmitz 外1名; Radiochim.Acta 1 (4), 218-20 (1963)

焼結 UO_2 中での ^{239}Pu の拡散をしらべた。

$$D = 0.34 \exp(-97,300 \pm 4100/RT) \text{ cm}^2/\text{sec.}$$

Pu の拡散の活性化エネルギーは 60 kcal で U のそれよりも小さい。

液体プルトニウム中の Ta の溶解度 (C.A. 2386)

D.F.Bowersox; U.S.At.Energy Comm. LAMS-2952, 11 pp.
(1963)

cf.CA 58, 13158 e

700~1000 °C における Pu 中への Ta の溶解度を測定した。

750 °では Ta は重量で 45 p.p.m., 1000 °で 1070 p.p.m. の溶解度をもつ,

溶解度のモル分率 N_{Ta} 対 $^{\circ}\text{K}$ の関係は $\log N_{Ta} = 3.06 - 7.50 \times 10^{+3} T^{-1}$ となる。

融解ハライド中の金属の電気伝導度 VII 希土類金属系

(C.A. 3549 a)

A.S.Dworkin, 他2名; J.phys.Chem., 67, 2715-17 (1963)

La, Pr, Nd の電導度がそれらの融解臭化物中で測定され、それらは塩化物、ヨウ化物系の場合と同様な結果を示した。融解臭化物に希土類金属を溶解していくと電導度は急激に増加する。例えば La の場合その 10% 溶液は臭化物だけのものにくらべて 9 倍位大きくなる。このことはイオン電導に対し、電子電導が起つていることを示している。

900~1350°C での二酸化ウランの半溶融 (C.A. 3686 c)

D.Kolar 他1名; Rudarsko-Met.Zbornik 1963, 57-62

粉末 ADU (ammonium diwanate) の直接還元によって作られた二酸化ウランを窒素雰囲気中で 1350 ° 2 時間半溶融処理することによって密度の理論値の 97% が達成される。粒子間の気孔度は 1350 °C 処理によって密度の増大と共に急激に減少する。

Th, U の定量的電着 (C.A. 3720 b)

W.Parker, 他2名; Nature 200 (4905) 457-8 (1963)

アセトンから Th $(\text{NO}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ フィルムの電着及びイソープロピルアルコールから $\text{UO}_2 (\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ フィルムの電着について調べた。これらの硝酸塩はステンレススチール陰極上に電着し、各々の電解液中には 1.25 mg の固体を含んでいる。Th - 塩については 30 分、U - 塩では 90 分の電解で 100% 電着された。

融解塩中の Th-Zn 合金の生成における陰極過程の機作 IV 電解質中の ZnF_2 - 合金中の Zn と陰極過程の機作 (C.A. 3727 d)

W.Rafalski 他1名; Nukleonika 8, 41~55 (1963)

~10 mole % の ZnF_2 を含む $\text{ThF}_4-\text{CaF}_2$ (mole ratio 4:5) 混合

浴を， 1100° で $13\text{ amp} \sim 6\text{ amp/cm}^2$ で電解した。

その結果 Mo陰極上に 0.5~25% の Zn を含む Th-Zn 合金が電着した。合金中の Zn の濃度は温度及び電流密度と逆の関係にあり，陰極の回転は効率を高める。

Pu-PuCl₃ 系 (C.A. 4858 f)

K.W.R. Johnson 他 1 名; J.Inorg.Nucl.Chem. 26 (1), 103-5 (1964)

この系の相状態図が 1180° まで研究された。塩 rich の共晶点は 7 mol% Pu 740° で存在しその温度はまた偏晶点でもある。金属 rich な共晶点は 99 モル% Pu 以上の組成であるがその組織は少なすぎて決定し得ない PuCl₃ 以外の Pu ハロゲン化物に対しては何もみられない。

希土類元素の 2 および 3 塩化物の熱力学的研究 (C.A. 4875 b)

O.G.Polyachenok 他 1 名; Vestn.Leningr.Univ. 18 (16), Ser.Fiz.i Khim. №3, 133-4 (1963)

b.p 法によって $1100 \sim 14000$ で MC₁₃ の飽和蒸気圧 P が決定された。MC₁₃ (M=Sm, Eu, Yb) の解離圧が $600 \sim 950^{\circ}$ で決定され、解離定数が計算された。MC₁₃ (M=Y, La, Ce, Pr, Nd) と M'Cl₂ (M'=Sm, Eu, Yb) の b.p が 1501, 1729, 1674, 1645, 1648, 1508, 1950, 2188 と 2106° と与えられた。生成熱はつぎの 2 塩化物に対してつぎのように与えられている。 $-\Delta H_{298}^{\circ}$, Kcal/mole, Sm 203, Eu 217, Yb 186, Pr 163, Nd 1632, Er 150, Sc 145

U, Pu, Am 塩化物溶融塩の高温における有機抽出

(C.A. 6268)

Z.Borkowska 他 2 名; J.Inorg.Nucl.Chem. 26 (2), 359-71 (1964)

KCl-CuCl 溶融塩と [Bu₃PO₄ (TBP) 他] を用い 180° での分配抽出

α - UO₃ の解離反応速度 (C.A. 7501 e)

V.G.Vlasov 外1名; Izv.Akad.Nauk SSSR, Met. i Gorn.

Delo. 1963 (6), 110~15

α UO_{2.99±0.11} (ヘキサゴナル) の解離反応速度を高真空中で測定し、その重量変化を連続的に記録した。

脱酸素反応に関しては反応の初期段階ではほとんど変化しないような最大速度で分解反応ははじまり、ついでこの速度は事実上零になる。

二酸化ウランの熱膨張と溶融に際しての容積変化 (C.A. 7768 f)

J.A.Christensen; J.Am.Ceram.Soc. 46 (12) 607~8

(1963)

2800 °以下における固体UO₂ の密度は 9.67 ± 0.13 であり、融液密度は 8.74 ± 0.16 である。

融解に際しての密度の減少は 9.6 %である。

B.

セリウム塩化物の還元によるセリウム金属 (C.A. 244 aP)

William E.Domning; U.S. 3104166, 17 (1963) 2 (1961)

Ce 金属は温度 350 °~ 600 °で Na とセリウム塩化物の反応によって約 3 ~ 10 時間で空気中で生成する。これは不純なセリウムと反応物とを混合させ融解させるために 740 ~ 60 °に加熱した時の隔生成塩からセリウムをとりだす。この場合反応体 NaCl は固体に保ち、反応系内にもうけられたフィルターを通して液体としてとりだす。 (*)

炭化ウラニウム (C.A. 7705 f P)

Japan Atomic Energy Research Institute; Japan. 14, 705 ('63) Aug. 13, Appl. Nov. 28, 1960

UH₃ と C との当モル混合物を 2 時間、 1100 °で加熱すれば UC が得られる。

生成物中にはU, UC₂, U₂C₃もしくはCは検出されない。

7. ハロゲン

A.

沃化物-沃素酸塩系におけるイオン交換 (C.A. 7502 h)

Yu.Ya.Fialkov 外2名; Zh.Neorgan.Khim. 9 (1) 214~16
(1964)

KI-KIO₃およびNaI-NaIO₃融液中におけるIの置換をK系に対しては
440~530°で, Na系に対しては300~420°で¹³¹Iを用いて調べた。融点より
わずかに高い温度で置換反応は5分以内で完全に進行する。

8. 耐火物, 硝子, Slag

A.

黒鉛の変形とクリープの機構 (C.A. 2395)

G.M.Jenkins 外1名; Joint Intern.Conf.Creep [Papers],
New York, London, 1, (4), 49~53 (1963)

黒鉛の変形の仕方について述べている。多くの現象はクリープ現象とみなしうるものである。これは黒鉛が獨得の異方性結晶構造をもち, かつ結晶の配列が特異であることによつて単純な説明が可能である。多くの測定値は, 応力と歪との関係と定量的に説明できる。高温でのクリープや放射線照射によるクリープに対して考えられる機構についても統一的に説明している。

スラッグのポーラログラフ的研究 (C.A. 2550)

S.S.Ognyanik ; Ukr.Khim.Zh. 29 (8) , 881-2 (1963)

1000 °で Ba ポロシリケート中の NiO および CoO ポーラログラムは夫々の濃度に直線的関係をもつ限界電流を与えるが、 $E_{1/2}$ の値はその濃度により変化し、また一定ではない、さらに E と $\log(i/i_d - i)$ 又は $\log(i_d - i)$ とは直線関係はない。1123 - 1323 °における i_d の温度依存性は NiO および CoO に対して夫々 15.9 および 15 Kcal/mol の活性化エネルギーを示す。

高温におけるスラッグよりの蒸発に関連した二三のデータ

(C.A. 2591)

H.F.Ferguson 外1名 ; Brit.Coal Util.Res.Assoc.Monthly Bull. 28 (10) , 461-73 (1963)

参考文献 28 の概説

熱履歴に関連した二三のシリケートガラスの粘性 (C.A. 2614)

A.L.Zijlstra ; Phys.Chem.Glasses. 4 (4) , 143-51 (1963)

完全に安定化状態にあるガラスとある一定温度にあるガラスの粘度と温度との関係についてしらべた。2種類のポロシリケートガラスと、Pb - シリケートガラスおよび Na - CaO ガラスについて測定した。

特に変態温度範囲では時間と粘性との関係について注意を払った。安定化したガラスの粘性流动に対する活性化エネルギーは温度の低下によって減少することはない。

溶融スラグの流動性 (C.A. 5147 b)

I.Ya.Cyernyavskii ; Liteinoe Proizv. 1963 (9) , 31-2

(1) SiO₂ 35.6, FeO 40.6, Al₂O₃ 10.5, MnO 0.17, CaO 8.7, MgO 2.7, S 1.16% (2) SiO₂ 44.6, FeO 17.4, Al₂O₃ 8.3, MnO 0.30, CaO 19.3, MgO 9.8, S 0.3%なる組成のスラグの流動性、粘性がグラフで表示されている。始めのスラグは Cu 製錬、2番目は Ni 製錬スラグである。流動性と粘性はともに Cu スラグに対しては 1110 - 30 °以上、Ni スラグに対しては

1240-50°以上で温度と直線関係にある。しかし乍らこれらの温度以下では急速に減少する。 μ は Cuスラグは 1300°で 1.3 poises, Niスラグに対しては 528 poises である。

ガラス融体における SiO_2 の溶解時に生成する拡散層の決定

(C.A. 5174 d)

Ladislav Sasek; Silikaty 7 (4), 302-6 (1963)

溶解 SiO_2 粒子のまわりに生成する拡散層の全厚は薄い断面の顕微鏡観察によつて決定された。 SiO_2 70, Na_2O 20.4, CaO 9.6, SO_3 0.3 または 1.6 % 含んだ始めの融体中に SiO_2 を溶解するのには、全部がとけたとき最終融体が SiO_2 75, Na_2O 17.0, CaO 8 % という組成になるようにガラス砂 (0.6-0.75 mm 粒度) を加えることによつてなされる。始めの間の溶解は拡散層を急速に形成する結果となり、次第に、しかし乍ら速く 75-85 μ 厚となる。それ以上の溶解時の拡散層の厚さは実際には変化しない。 SO_3 は拡散層の厚さを変化させない。

Na, Ca ガラス融体の粘性、表面張力、接触角におよぼす SO_3 の影響

(C.A. 5175 g)

Ladislav Sasek; Silikaty 7 (4), 270-83 (1963)

SO_3 は一般に炉の雰囲気とか、あるいはまた融体に加えられる硫酸塩から生ずるものである。粘性、表面張力、接触角におよぼす SO_3 の影響について Na_2O 32.7, SiO_2 67.3 % という組成のガラス融体で研究した。 SO_3 は粘性、表面張力、接触角を減少させる。

珪酸塩ガラス中の Au の拡散 (C.A. 5178 c)

R.H.Doremus; Symp. Nucleation Crystallization Melts, Tronto, Can. 1961, 119-23

Na 硅酸塩ガラス中の Au の拡散係数がガラス中の Au の沈殿速度によつて測定された。

石英ガラスおよび石英ガラス融液の 1000~2480°における電気抵抗

(C.A. 7768 b)

R.D.Vetri ; Phys.Chem.Glasses 4 (6) 221~8 (1963)

1000~1800°の温度域で、試料石英ガラス棒の両端に電極をとりつけると云う方法で電気抵抗を測定した。

1500~2480°の温度域ではタンクステンセルを用いて測定した。高温における測定結果から活性化エネルギーとして 86.7 kcal/mole なる値を得た。

9. そ の 他

A.

高融点固体の熱拡散率について (C.A. 38 h)

J.A. Cape, G.W.Lehman, M.M.Nakata ; J.Appl.phys.
34 (12) 3550-5 (1963)

高温での熱拡散率測定の新しい方法が述べられている。観察は加熱(又は冷却)していると変態が周期的に変る。測定は Ta, ZrC, TiC で 1300~1650°で記録した。データーは比熱や定常状態で熱伝導度の測定から計算した拡散率とよく一致している。

ハフニウムの高温熱含量 (C.A. 61 f)

Donald T.Hawkins, Marc Onillon, Raymond L.Orr ; J.Chem.
Eng.Data 8 (4), 628-9 (1963)

Hf_2O カロリーメーターで 298~1346°K の Hf の熱含量が測定されている。

$$H_T^\circ - H_{298.15}^\circ = 5.607T + 0.911 \times 10^{-3}T^2 - 1753$$

Hf の熱的性質の数値 $H_T^\circ - H_{298.15}^\circ$, C_P , $S_T^\circ - S_{298.15}^\circ$, $F_T^\circ - F_{298.15}^\circ / T$ を 100°間隔で表にしてある。

非水溶液中のガリウムとシフェニルカルバゾンの反応

(C.A. 182 h)

M.K.Akhmedli 他1名; Uch.Zap.Azerb GOS.Univ., Ser.Fiz-Mat.i Khim.Nauk 1962 155-61

Ga^{3+} とシフェニルカルバゾンが反応しないことは水溶液でみられたが非水溶液では急速に反応し新しい化合物が生じる。この相異を Ga^{3+} が水溶液中では急激に水和反応を起し水酸化物を作ることによって説明している (*)

溶融塩一黒鉛の耐久性テスト、物理的化学的測定結果

(C.A. 2507)

R.J.Sheil 外2名; U.S.At.Energy Comm. CF-59-8-133, 10 pp. (1959)

1300°Fの溶融 $LiF - BeF_2 - UF_4$ (62, 37, 1 mol %) の流体と1年間接触した黒鉛棒の重量変化および化学組成変化を述べている。直径ならびに重量の変化の平均は夫々 <0.02 および <0.03 % であった。黒鉛棒から機械的にけずりとつた試料の化学分析結果は夫々平均して U ~ 20 ppm, Be は 100 ppm であった。

CO₂ の電解還元 (C.A. 2541)

Horace W.Chandler 外1名; U.S.Dept.Com., office Tech. Serv. AD 282, 938, 53 pp. (1962)

CO₂ から O を再生する方法について、アルカリ炭酸塩の溶融塩電解と、Th 酸化物と Y 又は La の酸化物の混合物の電解とを行ない検討した。

電解は 400 ~ 900°C で行ない、発生ガスはクロマトグラフによつて分析し、CO₂ から O が生成することを確めた。

有孔隔膜を用いる鉛の溶融塩電解法 (C.A. 2549)

I.G.Pavlenko 外1名; Ukr.Khim.Zh. 29 (8), 868-73 (1963)

550 ~ 650° で PbCl₂ - NaCl - KCl 系電解浴を用いて Bi, Ag, Sb および Cu を含まない Pb を製造することができた。隔膜は SiC の粒子を粘土と花崗

岩とで保持してつくつたもので、その電気抵抗が大きすぎる他は極めて良好な結果を支えた。Biを含んだPbを精製するときは、Biを陽極室から回収することが出来る。

金属の抽出と精製 (C.A. 2569)

A.R.Powell; Rept.Progr.Appl.Chem. 47, 402-16 (1962)

参考文献 95

融解塩又は金属酸化物とフエライトとの反応 I PbO-MgFe₂O₄ 系 (C.A. 3549 g)

L.M.Viting 他1名; Vestn.Mosk.Unio., Ser. II,Khim. 18, 39-40 (1963)

PbO-MgFe₂O₄系について22ヶの組成のものを試料として(3~60 mole% MgFe₂O₄) それらを熱分析的、示差熱分析的に調査した。その結果、系は795°C, 8 mole% MgFe₂O₄で共融体を形成した。

融解NaOH-NaCl (400°C) と亜鉛、鉛の酸化物との相互作用

(C.A. 3550 a)

B.I.Slonimskii; Sb.Nauchn.Tr., Gos.Nauchn.Issled.Inst. Tsvetn.Metal. №18, 226-30 (1961)

400°CでのZnO-NaCl-NaOHおよびPbO-NaCl-NaOH系中での固相の組成の研究についての方法が示されている。

NaOH-NaCl中でのZnOおよびPbOの溶解度は≤0.1~0.2%および0.4~0.6%であつた。

高温高圧下での酸化銅の分解 (C.A. 3553 g)

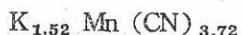
S.V.Popova, 他2名; Geokhimiya 1963, 959~61

Cu₂Oの分解について温度(T) ≤ 2000°C 壓力(P) ≤ 180,000 kg/cm² 下で調べた。分解後X-線回析によつて調べ分解反応 Cu₂O → CuO + Cu の反応熱を求めた。その値は 550°C で 285 ± 5 kcal/mole.

融解KCN中での転位元素のシアノ錯体の反応 (C.A. 3708 b)

W.L.Magnuson 他2名; Inorg. Chem., 3, 88-93 (1964)

真空, 650 °下でモル比1:10でカリウムヘキサシアノマンガネートとシアノ化カリとの反応はシアノ錯体の形成を示し, この錯体中にはMn(II)とMn(IV)とが含まれている。錯体の実験式として次式を考える。



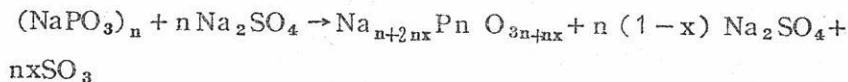
その他, Hg, Mo, Pd 等についても同様の実験を行つた。

メタリン酸ソーダと硫酸ソーダとの高温反応 (C.A. 3711 c)

Shigeru Ohashi 他1名; Ball. chem. Soc., Japan 36, 1530-1 (1963)

ガラス状のNaPO₃とNa₂SO₄との等モルを1300°, 1400°で1時間加熱し, 急激に冷却する。

反応式は次式のようなものである。



ここでxはSO₃として除去されたSの分率を示す。

有機溶媒中でのMo, W, Vの電着に関する研究 (C.A. 3721 g)

Robert E.Meredith 他1名; U.S.Bur.Mines, Rept. Invest. 6303, 15 pp (1963)

アマイド, アンモニア誘導体, ケトン類, ポリヒドロキシアルコール, エーテル類等多種の有機溶媒を用いて不活性気体中で20~200°Cで電着を行つた。生成した化合物及び溶質として使用したものはV, W, Moの塩化物及び臭化物でいずれもエーテル, ケトン類に対する溶解度は小さく, 他の溶媒には20 g/l位であつた。

融解硝酸塩から銀の電着 (C.A. 3727 f)

P.V.Polyakov; Izv.Vysshikh Uchebn.Zavedenii, Tsvetn.Met. 6, 82-7 (1963)

種々の量の銀を含む融解KNO₃+NaNO₃浴中での電解で, Pt-陰極上のAgの

核の形成について、その核の数と電流密度、濃度及び温度等の関係が明らかにされた。

ポーラログラフ用溶媒としてN,Nジメチルアセトアミドを使用する場合
の予備的実験 (C.A. 3729 c)

L.O.Wheeler 他1名; J.Miss.Acad.Sci., 9, 63-6 (1963)

N,Nジメチルアセトアミド DMAはポーラログラフ用溶媒として有用であると考えられる。Ba, Na, Cd, Ni の半波電位 ($E_{1/2}$) は数パーセントの水の影響を受けより負の値へ移行する。

同様にDMA中でPb, Co, Sr, Al, Sn(II), Sn(10), Hg(11) 等の陽イオンについても $E_{1/2}$ を測定し、水の影響を調べた。

液体金属中の腐食原理 (C.A. 6475 d)

V.I.Niktin; Zh.Prikl.Khim. 36 (10), 2192-2201 (1963)

腐食速度を溶解速度、飽和濃度、液体金属の密度、相対速度などで表わす式を導いた。

直接、間接還元の電気化学 (C.A. 6483 b)

O.A.Esin; Forsirovanie Domennoi Plavki, Tr.Nauch. Konf. po Teor.Vopr.Met.Chuguno, Dniproptorsk 1961, 25-30 (Pul. 1963)

Fe(s) + CaO, Al₂O₃, SiO₂, FeO // MgO(s) // CaO · Al₂O₃, SiO₂ + C(s) 電池のFeO, C の濃度を変化させ 1400-1500° で測定し高炉内反応を電気化学的に説明している。

Ta, Nb, Fe および Al の各塩化物と Sn の塩化物との反応

(C.A. 7503 g)

I.S.Morozov 外1名; Zh.Neorgan.Khim. 8 (12) 2733~6 (1963)

溶封管中における SnCl₂-TaCl₅ 系の冷却曲線から融点 239° の SnCl₂ · 2 TaCl₅ が生成し、また融点 154° の TaCl₂ 30.5% を含む共融物、融点 208°

の $TaCl_2$ 88.9 % を含む共融物が生成することが示された。なおその他の元素の塩化物は $SnCl_4$ と簡単な共融物をつくる。

また熱解析により $SnCl_4 - NbCl_5 - TaCl_5$, $SnCl_4 - NbCl_5 - AlCl_3$, $SnCl_4 - NbCl_5 - FeCl_3$, $SnCl_4 - FeCl_3 - AlCl_3$ および $SnCl_4 - TaCl_5 - AlCl_3$ について各三元系生成物を調べた。

B.

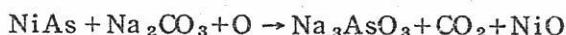
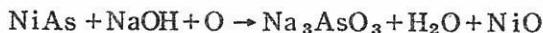
アルカリ含有の溶融酸化剤によるヒ化物原鉱などからヒ素の回収

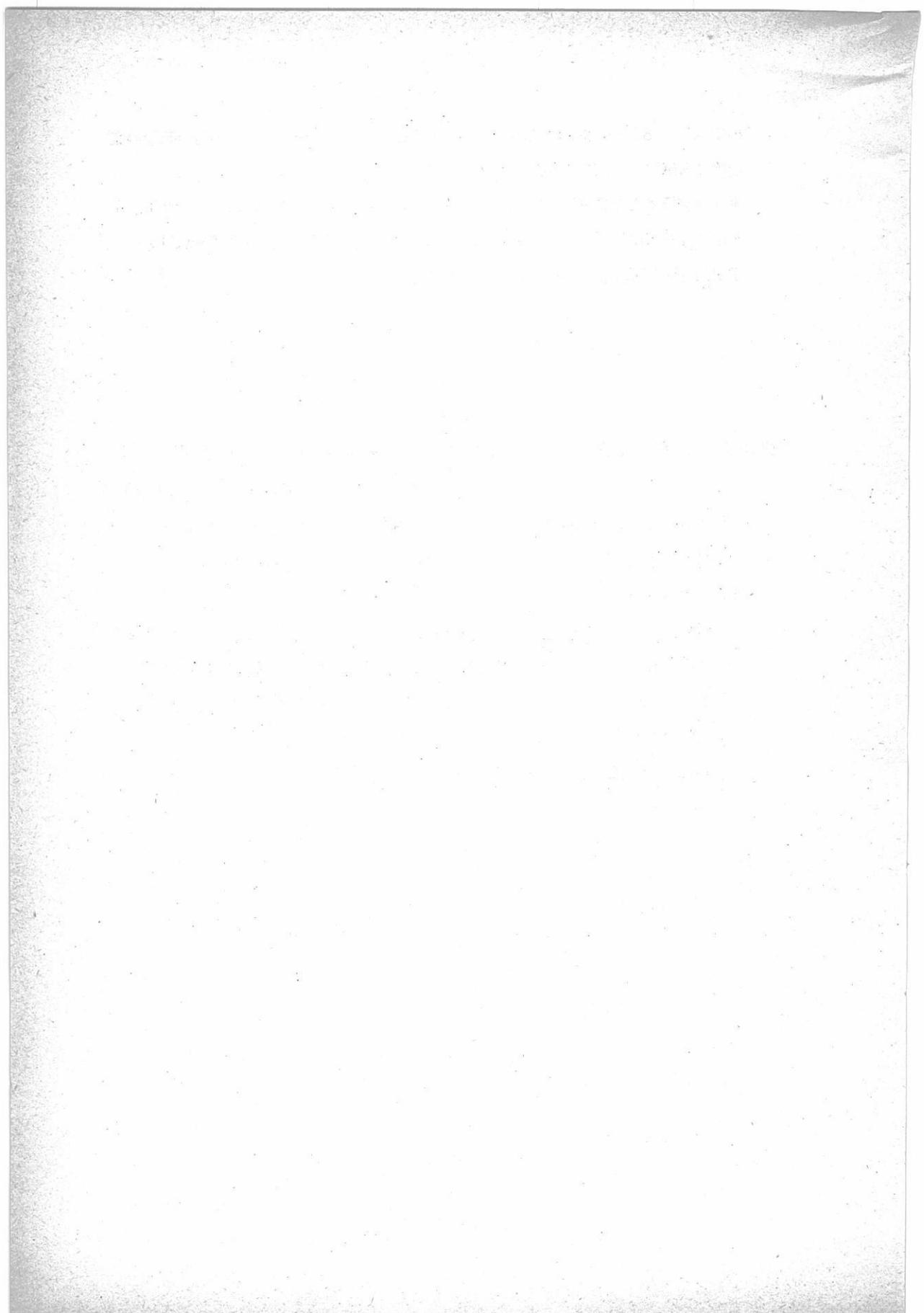
(C.A. 1360 dP)

Nippon Yakin Kogyo Co., Ltd. (Yonosuke Matsunaga
他4名) ; Japan. 4158 ('63) , Apr. 23 , Appl. Dec. 30 ,
1960 ; 4 pp.

ヒ化物の原鉱を酸化剤 例えは $NaNO_2$ または Na_2O_2 などを含む溶融アルカリ塩中で加熱すると、酸素は酸化剤によって供給され、ヒ化物はヒ酸塩となる。

ヒ酸塩と金属酸化物は比重の差によって分離される。反応例を示すと





特別講演

塩素製錬とその実際 505

(東工大) 舟木好右衛門

講義

非水溶液の電解ー金属電着について 507

(阪府大工) 林忠夫

溶融塩溶液における電位-PO²⁻図について 520

(東大工) 久松敬弘・増子昇

電極素反応の測定 535

(京大工研) 端野朝康

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。

ノイズ晒印専門店



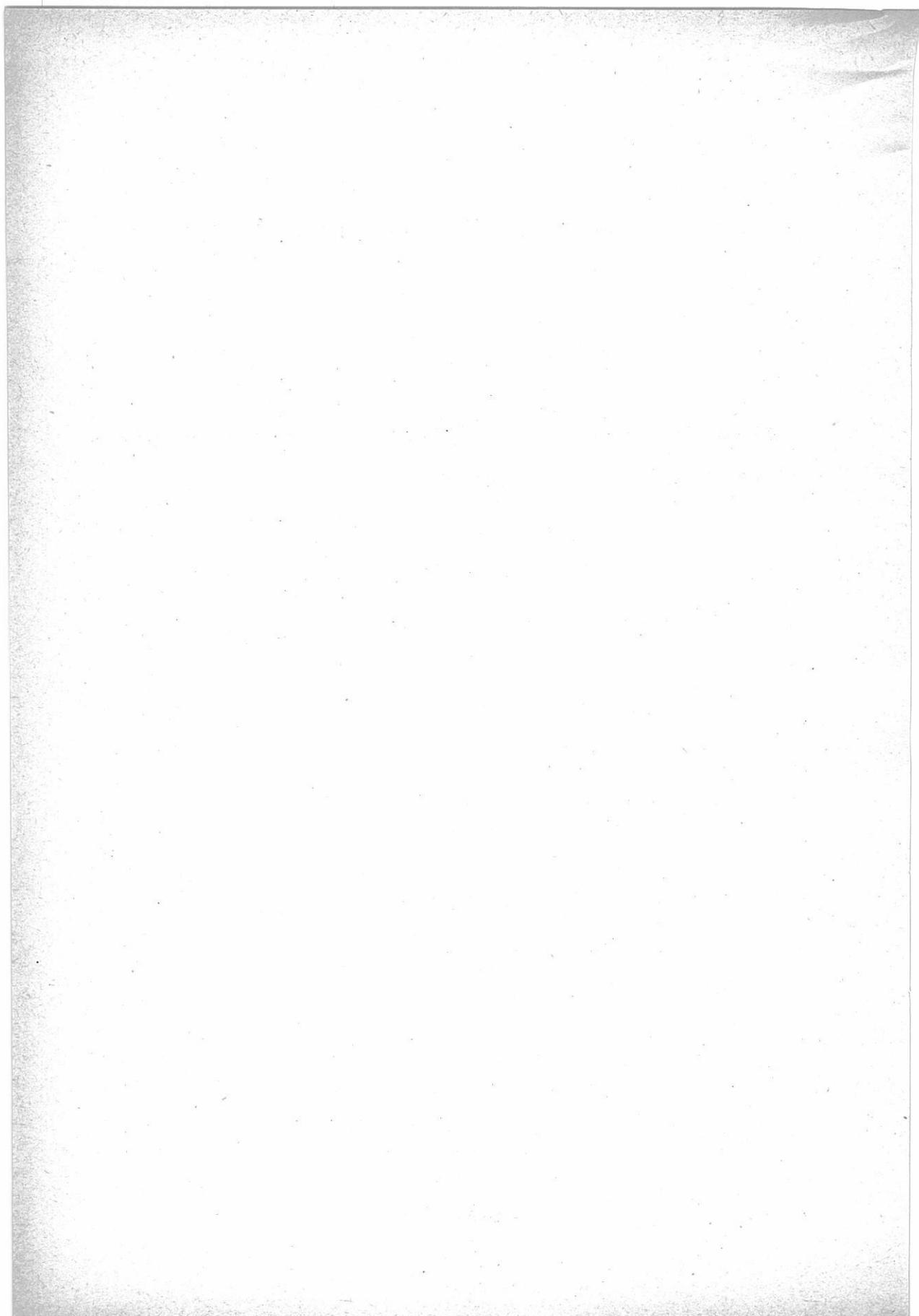
有限会社 北斗プリント社

京都市左京区川端今出川下ル 電話 ⑦0231番

塩素製錬とその実際

東工大教授 舟木 好右衛門

塩素製錬について一般的な理論を概説し、その例としてタンクステンについて行つた結果を、やや詳しく述べる。（スライド 使用）



非水溶液の電解－金属電着について

大阪府立大学工学部

林 忠夫

1.はじめに

非水溶液の電解、とくに金属電着については水溶液あるいは融解塩の場合にくらべて研究も少なく、また、工業化されている例もほとんどない。その理由としては、まず一に実験の困難さ、無水の溶媒、溶質の精製、さらにまた、電解液の複雑な物理化学的ならびに電気化学的挙動などがあげられる。しかも、従来、非水溶液の電解の特長が十分把握されていなかったともいえる。

非水溶液からの金属電着については、すでに1930年初頭においてかなり研究も行なわれたがとくに注目すべき成果は得られなかつた。

1950年代になって、Brenner らの非水溶媒を用いる Al, Mg, Ti, Zr, Be などの電着についての研究に端を発し、非水溶液の電解の研究が再び活潑に行なわれるようになり、その工業的応用についても注目されるようになった。

この非水溶液からの金属電着が注目されるようになったのはつきの二つの理由があると思われる。その一つは、今まで余り工業的に利用されていなかつた特殊金属、たとえば、Ti, Zr, Be, などが各種の工業材料として使用されるようになり、その電解製造が強く要求されたことであり、他は、電気化学の基礎的分野（たとえば、ポーラログラフィー、電解分析など）において、非水溶液系が重要視されるようになったことである。

新しい工業材料として重要な、いわゆる耐火性金属、Ti, Zr, Mo, W, また、熱中性子透過率が大きく原子炉材料として注目されるようになった Be, さらに、他の金属に比べ非常に軽く、大気中における耐食性のよい Al, Mg, これらの金属の電着という問題は、一面では金属の電解精錬に、また、他方“メッキ”としての利用という点に研究の焦点が集められた。しかし、これらの金属はいずれも水溶液からは電着できなく、したがって、融解塩電解および非水溶液の電解にその解決の糸口が求められた。

一般に、水素より卑な析出電位を有する金属は水溶液から電着不可能であるが、実際には、水素過電圧の現象によって、かなり多くの金属が水溶液から電着できる。しかし、電

表 1 週 期 律 表

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	O
1	H								He
2	Li	Be	B	C	N	O	F		
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl		Ne
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni
5	Rb	Sr	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
6	Ag	Ca	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Pd
7	Cs	Ba	In	Sn	Sb	Te	I	Rh	Xe
	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	W	Re	Og	Pt
	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	At		Rn
	7								

○ 非水溶液のみから電着可能な金属

○ 水溶液および非水溶液から電着可能な金属

□ 水溶液から電着可能な金属

解液として水素イオンを含まない有機溶媒などを用いれば、水溶液から電着不可能な金属も電着が容易になることが考えられる。従来試みられた非水溶液から電着の行なわれた金属を示すと表1のようになる。

有機溶媒を用いる金属電着の問題は、析出物中に溶媒(有機物)を含むおそれがあるので、必ずしも理想的なものとはいえないが、水溶液から電着不可能な金属(例えば、Al, Mg, Zr, Beなど)の電解精製ができるという点で意義があるものと考えられる。

2. 溶媒、溶質の選択

金属電着に適する溶媒および溶質の選択については、はっきりした基準はなく、たゞぱくぜんと、

- (a) 溶媒は透電定数の高いものほど溶質の解離に適する。
- (b) 溶質はその結晶がイオン結合をなす場合、溶液中で容易に解離し、電着に適する、と考えられていたが、実際にはこの原則にあてはまらない場合が多い。

一般に、溶媒としては、溶質と反応し、しかもあまり安定な錯化合物(あるいは分子間化合物)をつくりないものが金属電着に最も適していると思われる。

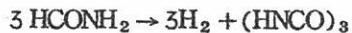
溶質の選択にあたっても、目的とする金属の種類によって異なり、実際にはほんの二、三の金属塩のみが利用できる場合が多い。

表2に金属電着に用いられた代表的な有機溶媒の種類を示す。

3. 非水溶媒の電解

非水溶液の電解においては、多くの場合、溶質の電解、金属の析出ならびに溶解という点に注意が払われて、溶媒自体の電解という問題は余り関心が持たれなかった。

最近、Brenner¹⁾は、純粋なHCONH₂およびHCON(CH₃)₂溶液の電解を試み、反応は、



により、生成物としてCyanuric acidが得られることを認めた。

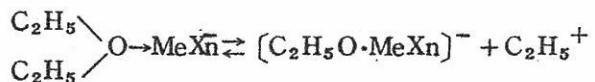
また、Jander, Knauer²⁾は、いわゆる“高電圧電解”(Hochspannung

表 2 有機溶媒の種類*

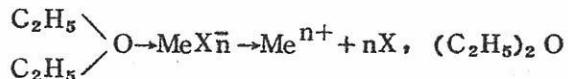
溶媒	分子式	沸点(°C)	比重	粘度(g/cm·sec)	透電定数(static)	比電導度(mho, cm⁻¹)
ホルムアミド	HCONH ₂	193	1.133	20%/4	0.00768 (105°)	84.0 (20°)
アセトアミド	CH ₃ CONH ₂	221.2	1.159	0.0132 (105°)	5.9.2 (8.5)	—
ギ酸	HCOOH	100.8	1.226	15%/4	0.01638 (25°)	57.0 (21°)
エチレンジオール	(CH ₂ OH) ₂	197.2	1.113	20%/4	0.1735 (25°)	41.2 (20°)
アセトニトリル	CH ₃ CN	81.6	0.783	20%/4	0.00345 (25°)	36.0 (20°)
メタノール	CH ₃ OH	64.75	0.786	25%/4	0.00544 (25°)	31.2 (20°)
エタノール	C ₂ H ₅ OH	78.33	0.785	20%/4	0.01200 (20°)	25.0 (20°)
アセトン	CH ₃ ·CO·CH ₃	56.11	0.790	20%/4	0.00337 (15°)	21.5 (20°)
エチレンジアミン	(CH ₂ ·NH ₂) ₂	117.2	0.900	20%/4	0.01725 (25°)	12.9 (25°)
ビリジン	C ₆ H ₅ N	155.5	0.983	20%/4	0.00945 (20°)	12.5 (20°)
酢酸	CH ₃ COOH	118.1	1.049	20%/4	0.01232 (20°)	6.13 (20°)
エチルエーテル	(C ₂ H ₅) ₂ O	34.6	0.719	15%/4	0.00247 (15°)	4.38 (20°)

* B.E. Conway, "Electrochemical Data" (1952) 参照

Elektrolyse) 法を用いて、無水エーテル溶液中における AlCl_3 および AlBr_3 の電解を試み、従来、反応が、



の解離にしたがって起こると考えられていたが、実際には、もっと簡単なイオン反応であることを確かめた。すなわち、



また、純粋なエーテルの分解電圧は 10^5 V/cm のオーダーで、高電場の下ではエーテル分子がごくわずか解離していると考えた。この場合、 H_2O , I_2 などを少量(0.5%)加えると導電度は著しく上昇し、その分解電圧も $5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4 \text{ V/cm}$ 以下ることを認めた。

各種の金属塩を含むエーテル溶液の高電圧電解の結果を表3に示す。

表3 エーテル溶液^{*}の高電圧電解

ハロゲン化物	陽極(Ag)生成物	陰極(Ag)生成物
AlCl_3	AgCl	Al (金属状、不定形、黒色)
AlBr_3	AgBr	Al (同上)
BF_3	AgF (可溶性)の生成により陽極の重量減	B (粉末状) + Ag (AgF より析出)
TiCl_4	AgCl	Ti (黒色、粉末状)
ZnI_2	AgI	Zn (黒色、粉末状)
ZnBr_2	AgBr	Zn (同上)

* 電解液は上記ハロゲン化物の1~2%エーテル溶液を用いた。

この結果から、エーテル溶液中には明らかに金属イオンとハロゲンイオンが複雑な錯化合物をつくらず存在することが確かめられた。

Gillet³⁾は、無水エーテル溶液の電解(電解質として AlCl_3 , AlBr_3 などを使用)

Keyes, Swann²⁰⁾はR-Al_x₂の一般形をもつ有機金属化合物をエーテルに溶解し、Alの電着に成功した。

Hurly, Wier²¹⁾はエチルピリジニウムプロミド、塩化アルミニウムのベンゼン（またはトルエン）溶液の電解により、0.005cmのAl電着を得たが、Safranek²²⁾はさらに、Hurlyの浴にメチル-*t*-ブチルエーテルを添加し、すぐれたAl電着を得た。

Brenner,²³⁾らはアルミニウム電着浴として、エーテルにAlCl₃-LiH（またはLiAlH₄）を溶解した、いわゆる“Hydride Type”浴を見出し、Al電着について興味ある結果を得た。この浴についてはHeritage²⁴⁾により追試され、Alメッキ浴としてすぐれていることが実証された。

筆者ら²⁵⁾もこのAlCl₃（またはAlBr₃）-LiAlH₄-Et₂O浴からのAl電着について、とくに、分極現象ならびに電着物の構造などについて検討した。

Al-Hydride浴は無水のAlCl₃（またはAlBr₃）(2~3M/l)のエーテル溶液に、LiAlH₄（またはLiH）(0.5~1M/l)を加えてくる。電解条件は、常温、C-D. 0.5~4.0A/dm²で銀白色（無光沢）の電着が得られ、展性に富み、純度も高い。²⁵⁾筆者らの分光分析の結果によると99.996%以上の純度のものが容易に得られることがわかった。

Brennerらは溶媒として、エチルエーテル以外の種々のエーテル類について電着を試みたが、さらによい結果の得られるものはなかった。

通常の電着条件で0.25mmのAl電着が可能であるが、浴にMethyl borateを添加すると1.5mmの厚さのものも得られる。

Eizel²⁶⁾はこの浴の添加剤として、テトラヒドロフラン、5,6-ベンゾキノンの影響につき、とくに結晶析出状態の変化を調べている。

有機溶媒を用いるAl電着についてはなお、Menzel²⁷⁾のAlCl₃-Al(C₂H₅)₃-Et₂Oをキシロールに溶解した浴、Murphy, Doumas²⁸⁾の*n*-ブチルアミンまたは2-エチルヘキシリアミンのエチルエーテル溶液にAlCl₃-Et₂Oを加えた浴が報告されているが、後者については、著者らの追試では満足できる結果は得られなかつた。最近、AlCl₃-ホルムアミド溶液²⁹⁾の電解により、良好なAl電着が得られることが報告されている。

さらに、Al電着については、Ziegler, Lehmkuhl³⁰⁾の研究によるNaF.

$2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ および $\text{Na}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{F}] \cdot \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ を用いる低温融解塩浴も高純度 Al (99.999%) の得られる点で注目に値する。

4.6 III b族 ($\text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$)

$\text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$ については、非水溶液からの電着は試みられていない。

4.7 IV a族 ($\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Th}$)

$\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Th}$ はいずれも、水溶液あるいは非水溶液から純粋な金属として電着が成功した例はない。

Brennerら³¹⁾は Hydride 浴からの Al 電着の結果にもとづき、同じような浴組成のエーテル溶液から Ti および Zr の電着を試みたが、いずれも純粋な金属電着は得られず、各種の合金を得た。 Ti, Zr ³²⁾ の場合には、それぞれの金属ハロゲン化物に $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ あるいは $\text{Al}-\text{Hydride}$ 浴を加えたエーテル溶液から $\text{Ti}-\text{Al}$ あるいは $\text{Zr}-\text{Al}$ の合金電着を得た。この場合、 Ti および Zr の含量はそれぞれ最高 6% および 45% となり数% の B を含むことが認められた。

4.8 IV b族 ($\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$)

Sn および Pb は水溶液から電着可能で、非水溶液を用いた例はない。

Ge は Ge I_4 のエチレングリコール溶液 (140~150°C) の電解³³⁾ により電流効率 48% でもろい電着が得られるといわれる。また、Szekly³⁴⁾ は GeCl_4 - エチレングリコール溶液の電解により、光沢のよい金属状 Ge 電着を得たと報告しているが、その電流効率が非常に悪く (1% 以下) 疑問の点がある。

4.9 V a族 ($\text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Pa}$)

Va族の金属については水溶液ならびに非水溶液から電着が試みられていない。

4.10 V b族 ($\text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$)

$\text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ の電着については、Kudra, Kleib³⁵⁾ はエーテル溶液中における $\text{AsBr}_3, \text{SbCl}_3$ の電解を試み、それぞれ As, Sb について 0.42 および 1.29V で平滑な電着が得られることを報告している。

Stieewell, Audrieth³⁶⁾ は $\text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ の塩化物を酢酸溶液中で電解し、得られる金属の結晶構造を X線回折法で調べたが、いずれも粉末状で非晶質をなす場合が多い。

Menzies³⁷⁾ は AsCl_3 のケトン溶液の電解により 0.375mm の厚さの As 電着を得たといわれる。

- 14) G.B.Wood, A.Brenner, J.Electrochem. Soc., 104, 29(1957)
- 15) J.H.Connor, W.E.Reid, Jr., G.B.Wood, ibid., 104, 38(1957)
- 16) 文 献 1) ; G.Hevesy, Z.Elektrochem., 16, 672(1910)
- 17) 文 献 1) ; A.G.Gray, "Modern Electroplating" 3rd.Ed.(1962)
- 18) T.Moeller, P.A.Zimmerman, Science, 120, 539(1954)
- 19) H.C.Mandell, Thesis. Univ.Pennsylvania (1954)
- 20) D.B.Keyes, S.Swann, U.S.P., 1,939,397(1933)
- 21) F.H.Hurley, T.P.Wier, Jr., J.Electrochem. Soc., 98, 207(1951)
- 22) W.H.Safranek, W.C.Schickner, C.L.Faust, ibid., 99, 53,(1952)
- 23) D.E.Couch, A.Brenner, ibid., 99, 234(1952)
- 24) R.F.Heritage, Trans. Inst. Metal Finishing, 32, 61(1955)
- 25) T.Hayashi, T.Ishida, Bull.Univ of Osaka Pref., A7, 43(1959)
- 26) J.Elze, G.Lange, D.Meyer, Metall, 13, 541(1959)
- 27) W.Menzel, Z.anorg. allgem.Chem., 269, 52(1952)
- 28) N.F.Murphy, A.C.Dumas, Tech.Proc.Amer.Electroplater's Soc., 43, 162(1956)
- 29) B.O.Holland, J.Australian Inst.Metal, 6, 212(1961)
- 30) K.Ziegler, H.Lehmkuhl, Z.anorg. allgem. Chem., 283, 414(1956) ; K.Ziegler, H.Lehmkuhl, E.Lindner, Ber., 92, 2320(1959)
- 31) 文 献 5)
- 32) W.E.Reid, Jr. J.M.Bish, A.Brenner, J.Electrochem. Soc., 104, 21(1957)

- 33) C.G.Fink, V.M.Dorkras, Trans.Electrochem.Soc., 95,
80(1949)
- 34) G.Szekely, J.Electrochem.Soc., 98, 318(1951)
- 35) O.K.Kudra, G.S.Klibs, J.Phys. Chem. U.S.S.R., 15,
228(194) ; C.A. 36, 6417(1942)
- 36) C.W.Stillwell, L.F.Audrieth, J.Amer. Chem. Soc., 54,
472(1932)
- 37) 文 献 6)
- 38) T.T.Campbell, J.Electrochem.Soc., 106, 119(1959)
- 39) 文 献 4) 参照

溶融塩溶液に於ける電位- pO^{2-} 図について

東京大学工学部冶金学科

久 松 敬 弘
増 子 犀

1. 緒 言

溶融塩溶媒、特に LiCl-KCl 共晶塩や、NaCl-KCl 等モル混合塩での金属イオンの熱力学的数値は多く求められており、これらの溶媒の利用に重要な知見を与えていている。

従来の溶融塩化学の関心は主として金属の酸化還元の挙動に置かれてきたので、塩化物浴における O^{2-} イオンのやりとりに基く酸塩基反応についてはまだあまり研究例も多くはないが、「塩サイクル法」と呼ばれるセラミック核燃料の再処理法のように、この酸塩基反応を巧みに活用している例もあり、 O^{2-} イオンの挙動の解明は重要な問題である。このような化学反応を整理するには水溶液における Pourbaix¹⁾ の電位-pH 図に準じた図式表示法が有用である。

作図して、それに基いて反応を考察することのルールは水溶液の場合と全く同様であるが、作図の基礎になるイオンの標準化学ポテンシャルの値などの取扱いは少々水溶液とは異なる。²⁾ 前回はこのような系での基本的な規約及びその熱力学的な基礎について論じ、イオンの標準化学ポテンシャルを求めるための方法を論じた。今回は主として電位- pO^{2-} 図を使って問題を整理することの実例に重点を置いて論ずることにする。

以下特に断らない限り 450°C、共晶組成 LiCl-KCl 溶液について取扱う。1 atm の Cl_2 と平衡する Cl_2/Cl^- 可逆電極の電位を 0 として基準とする。() は重量モル濃度を表す。

2. 電位- pO^{2-} 図の実例 (Cu~LiCl-KCl eut.系)

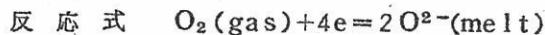
De la rue³⁾ によると LiCl-KCl 溶液中での銅の挙動に関して次の実験事実が得られた。

- a) LiCl-KCl 溶媒中にはじめ BaO を溶解した溶液 (O^{2-} イオンを含む溶液) に $CuCl_2$ を加えると酸素ガスの発生が見られる。
- b) NiO はとけ難い酸化物であるが、 $CuCl_2$ を添加すると溶解が起る。 ThO_2 は $CuCl_2$ で溶解させることはできない。
- c) 純溶媒中に CuO を添加すると酸素ガス発生を伴って溶解し、得られる溶液は Cu_2O を溶解したものと同じである。

これらの実験事実の平衡論的背景は、すでに知られている熱力学的数値を基にして電位- pO^{2-} 図を書くことで理解される。数値は下のような値を用いる。

化 学 種	CuO	Cu_2O	Cu^{2+}	Cu^+	O^{2-}
$\mu^\ominus / 2.3RT$	-6.56	-8.38	-10.5	-8.7	+8.0

(1) 酸素ガスと平衡する溶液の Redox 電位

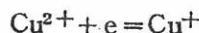


$$\text{平 衡 式} \quad E = -0.57 + 0.036 \log P_{O_2} + 0.071 pO^{2-} \quad \dots (1)$$

空気と平衡する場合、 $P_{O_2} = 0.21 \text{ atm}$ として

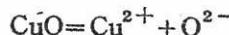
$$E = -0.59 + 0.071 pO^{2-} \quad \dots (1)$$

(2) $Cu^{2+} \sim Cu^+$ の Redox 反応



$$E = -0.25 + 0.14 \log (Cu^{2+}) / (Cu^+) \quad \dots (2)$$

(3) CuO の溶解



$$(Cu^{2+})(O^{2-}) = 10^{-4.0}$$

$$pO^{2-} = 4.0 + \log (Cu^{2+}) \quad \dots (3)$$

(4) CuO の還元溶解



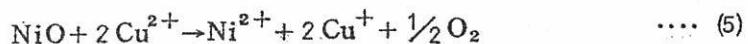
$$E = -0.82 + 0.14 \log (Cu^+) \quad \dots (4)$$

これを図示したのが図 1 である。

直線(2) が直線(1)より上にある領域では、(2)式のカソード方向の反応が(1)式の アノード方向の反応に見合って起ることが、平衡論的に可能である。即ち Cu^{2+} による O^{2-} の酸化が起る。 pO^{2-} の大きい領域では他に還元剤が存在しないかぎり Cu^{2+} は安定である。

前述 a) の実験事実に対応する。

NiOの平衡線は図に示した位置にある。 Cu^{2+} による O^{2-} の酸化によって溶液の pO^{2-} を上げることにより溶解する。全反応としては



が起る。ThO₂が溶解しないことも又 1 図からわかる。NiO と同じように Cu^{2+} によって溶解するものには、MgO, ZnO, CoO, PtO, PdOなどがある。

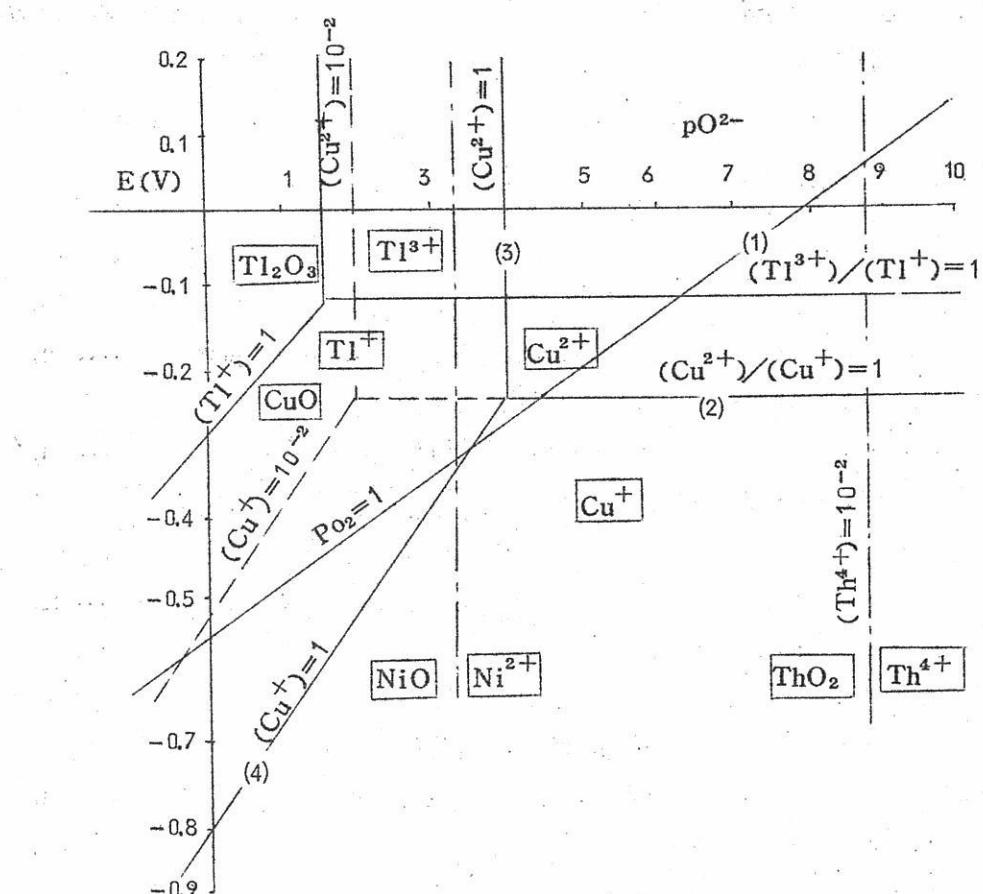
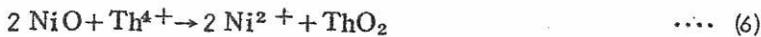


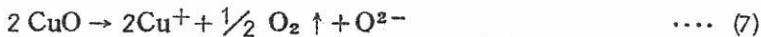
図 1 図 $\text{Cu}, \text{Tl}, \text{の } E - \text{pO}^{2-}$ 図

(LiCl-KCl 450°C)

また ThO_2 の平衡線が NiO の平衡線より右にあることから、 Th^{4+} が O^{2-} acceptor となる反応が NiO の O^{2-} -donor と反応に見合って起ることが平衡論的に可能である。即ち次の置換反応が起る。



CuO の溶解は直線(4)が直線(1)より上にある領域で起りうる。即ち溶解の全反応は次式で与えられる。



得られる溶液は Cu_2O を溶解したものと等価である。この温度での $\text{CuO} \sim \text{Cu}_2\text{O}$ 間の酸素解離圧は、 $P_{\text{O}_2} = 10^{-9.5}$ であり 1 より小さいのにもかかわらず(7)式が起る(酸素ガス発生を伴って Cu_2O の状態まで還元される)という事実は興味深い。 Cu_2O の溶解に伴う自由エネルギー減少が CuO の Cu_2O への解離の自由エネルギー増加を充分に補償していることを意味する。

$\text{Tl}_2\text{O}_3 \sim \text{Tl}_2\text{O}$ の解離圧は $P_{\text{O}_2} = 10^{-2.8}$ でありやはり 1 より小さいが、Fig. 1 に併記した関係に見られるようにやはり CuO と同じように次の式による溶解を起す。



この場合得られる溶液は Tl_2O の溶液と同じである。

3. $\text{LiCl}-\text{KCl}$ 溶液の脱水

水は塩化物溶液中に OH^- の形で溶解する。



$$\text{pO}^{2-} = \text{pK}_9 - 2 \log (\text{OH}^-) + \log P_{\text{H}_2\text{O}} \quad \dots \dots (10)$$

$\mu^\ominus_{\text{OH}^-}$ が求められていないので pK_9 の値は決らないが、平衡関係は(10)式で示される。 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ 一定とすれば pO^{2-} の増加と共に (OH^-) は減少する。また (OH^-) 一定であれば(即ち溶解した水分の量一定) pO^{2-} の増加と共に平衡水蒸気分圧は増加する。ここで O^{2-} と OH^- との本質的な差に注意する必要がある。 O^{2-} はより強い酸化剤に逢うと O_2 まで酸化されるが、他を酸化する力はない。 OH^- は次の式にしたがって酸化剤として働く。



平衡電位は $P_{H_2} = 1$ として

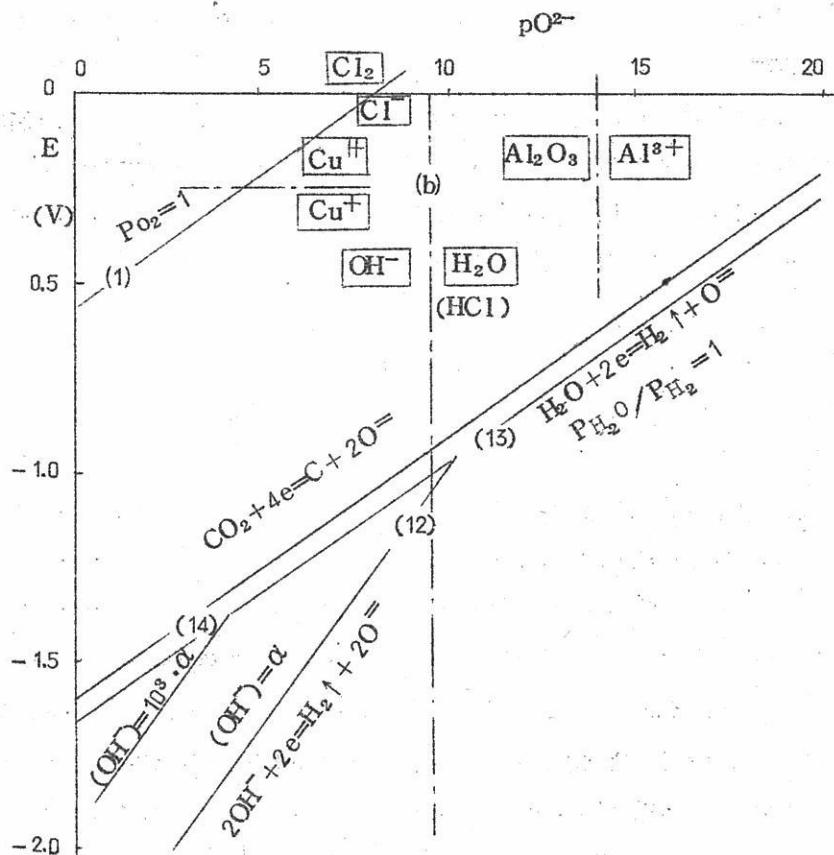
$$E = E^0 + 0.14pO^{2-} + 2 \log(OH^-) \quad \dots \quad (12)$$

E^0 には未知であるが後述のHClガス吹込みの後に除去しきれないで残る(OH^-)の濃度の目安を α とするとオ2図の(12)で示したようになる。

また与えられた(O^{2-}), (OH^-)の組に対応して(10)式で決る平衡水蒸気分圧 $P_{H_2}O$ を用いれば、(11)式の反応の平衡は次の式で表される。

$$E = -1.65 + 0.071pO^{2-} + 0.071 \log \frac{P_{H_2}O}{P_{H_2}} \quad \dots \quad (13)$$

450°Cで金属への水素還元が不可能な金属は、溶液中の水分の水素発生を伴うカソード反応によって腐食を受ける。この意味では OH^- の酸化力はかなり大きいものである。



オ2図 脱水法の説明

(LiCl-KCl 450°C)

(O^{2-}) と (OH^-) は原理的には独立に決める事ができるが、 pO^{2-} を大きくすれば H_2O としての系からの除去が容易になるため (OH^-) は減少し、 pO^{2-} の小さい溶液では OH^- の除去は極めて困難になるから、 pO^{2-} の大きい溶液を “乾いた浴” 小さい溶液を “湿った浴” と呼ぶことは当を得ていると云える。

従来溶液の脱水のためにとられている手段の主なものは次の 3 種である。

- Cl_2 ガスの吹き込み
- HCl ガスの吹き込み
- 黒鉛アノードによる電解

これらの方法は皆 pO^{2-} の増加を狙っている。 Cl_2 ガスによってはオ 2 図で(1)線が横軸 ($P_{Cl_2} = 1$ の Cl_2/Cl^- 極の平衡線) を切る点まで pO^{2-} を大きくすることができる。 (OH^-) 一定で pO^{2-} が上ったことになるから平衡水蒸気分圧が上り H_2O として Cl_2 ガス中へ分配除去される。またはその後の真空処理などによって脱水が行はれる。

HCl 吹き込みによる脱水は H^+ が O^{2-} を中和する形で pO^{2-} を上げるために起る。

Cl_2 吹き込みよりもより脱水の効果が上り、 pO^{2-} が上ることが経験されているからオ 2 図(b)あたりが平衡と考えられる。

黒鉛アノードによる電解では、一つには O^{2-} の酸化除去による pO^{2-} の上昇を狙っているのだが、 CO_2 発生を伴うため黒鉛極上での酸素分圧が低く、到達しうる pO^{2-} は非常に大きくなる。また同時にカソードで OH^- の還元による直接的な脱水が行えることが特徴で多くの場合最も効果のある脱水法である。

450°C で固体炭素と平衡する酸素分圧は $P_{O_2} = 10^{-28.6}$ であるから



に対応する平衡電位は次式で示される。

$$E = -1.60 + 0.071 pO^{2-} \quad \dots \quad (15)$$

4. 酸化物の溶解度

酸化物の沈殿は次の式によって示される。



この反応の溶解度積Lは

$$L = (A^{n+})^2 (O^{2-})^n \quad \dots \dots (17)$$

ここで pL を次のように定義すると

$$pL \equiv -\frac{1}{n} \log L \quad \dots \dots (18)$$

平衡は

$$pO^{2-} = pL + \frac{2}{n} \log (A^{n+}) \quad \dots \dots (19)$$

このLの値は実験的に決定されなければならないが、実際に得られている数値としては Molina⁴⁾ の沈殿生成及び Laitinen⁵⁾ らのオ2種電極の平衡電位測定に基くものがある。De Larue は実験的に溶解しやすさの相対的な系列を求めて表にしている。また LiCl-KCl溶液中の金属イオンの標準化学ポテンシャルの値はすでに実験的に求められたものが多いので、これらの値を引用して熱力学的に溶解度積の順序を決定しうる。溶解度の系列を図に示した。酸化物の溶解に関してはまだ充分な熱力学的数据が得られる段階には到っていないので個々には差があるがおおよその順序はわかる。尚この図は金属イオン濃度を 10^{-2} にとってあり、Molina の値は重量モル濃度基準に換算してある。

5. pO^{2-} の調節

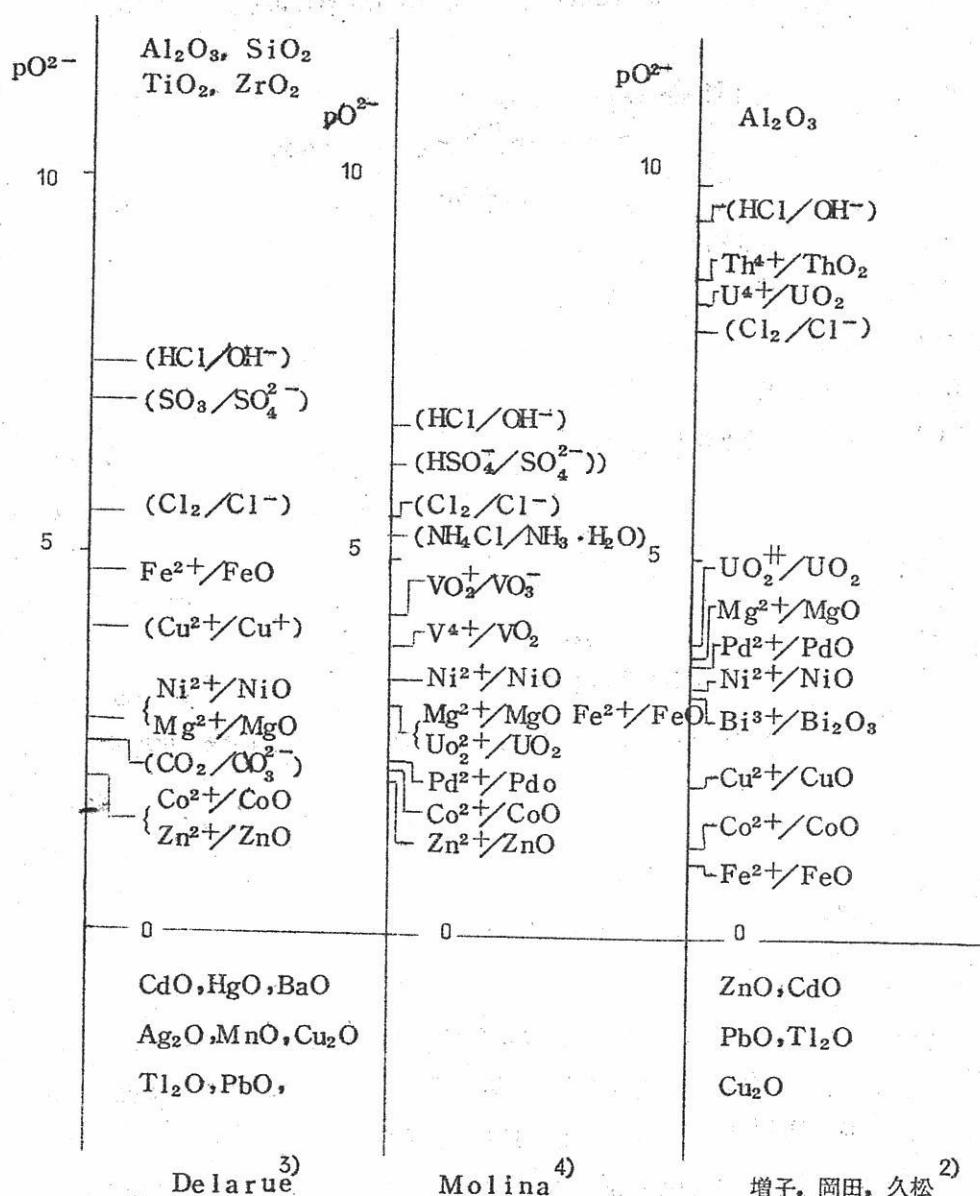
溶液の pO^{2-} を調節するには適当な酸 (O^{2-} -acceptor) 及び塩基 (O^{2-} -donor)を入れれば良い。また間接的な方法としては前に述べたように Cu^{2+} や Cl_2 による O^{2-} の酸化除去がある。

a) 可溶性酸化物 (塩基)

CaO , BaO , CdO , HgO , Ag_2O , MnO , Cu_2O , Tl_2O , PbO などは比較的容易に溶けるのでこれらの添加によって pO^{2-} を下げることができる。また pO^{2-} を狙った値にするには適当な pL を有する酸化物を添加すれば良い。

b) 難溶性酸化物を作る金属の塩 (酸)

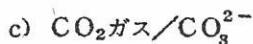
Al_2O_3 , Ce_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Cr_2O_3 , ThO_2 などは難溶性であるから逆にこれに対応する塩化物を入れることにより pO^{2-} 値を高めることができる。



第3図 酸化物の溶解度

(LiCl-KCl, 450°C, $(M^{n+})=10^{-2}$)

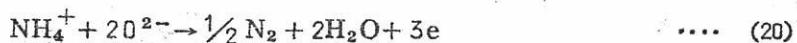
AlCl_3 は良く使はれる酸であり UO_2 , ThO_2 などを溶かすことができる。



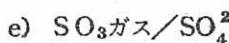
CO_2 ガスは弱い酸である。 ZnO , CoO などを溶解できるが NiO , MgO などを溶解できない。



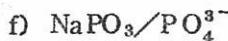
かなり強い酸であるが、酸化性雰囲気では次の式にしたがって分解する。



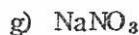
分解の電位は大体 -0.5V 位である。



ほぼ HCl と同等の強さを有する。



SO_4^{2-} から O^{2-} を奪うことができる。



NO_3^- イオンは酸化剤であると同時に塩基として働く。



例えば U^{4+} の UO_2^{2+} への酸化などが起る。



これらの他にすでに脱水の項で述べた手段がある。これらの相互関係もまた O^{2-} 図に示した。

6. pO^{2-} の測定

塩化物溶媒中の酸塩基反応の利用をおし進めるためには溶液の pO^{2-} を測る方法が確立されねばならない。原理的には O^{2-} 2種電極を利用する Potentiometricな方法と、 O^{2-} イオンの酸化波を利用する Polarographicな方法が考えられる。

O^{2-} 2種電極法はすでに Latinen らの報告があり、 PdO , Bi_2O_3 などについては成功している。しかしこの方法で測り得る pO^{2-} の範囲はあまり大きくはとれない。酸素分圧を規定したガスによるガス電極の利用も考えられるが、通常の CO_2/CO 混合ガスや $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 混合ガスは浴の pO^{2-} に影響を及ぼすので使えない。 O^{2-} イオンに関する固

体電解質である $ZrO_2 \sim CaO$ 隔膜の利用及至は UO_2 のような酸化物電極が何かの形で利用できるのではないかと思える。これについては実験的検討を進めつつある。

ポーラログラフによる方法は従来主として脱水の効果などをみるために利用されてきた。Pt極を用いると O^{2-} の酸化に先行して Pt の溶解が起るし、黒鉛極を用いると CO_2 の発生が起る。この際の反応生成物は必ずしも平衡組成の CO_2 ガスではないので半波電位の変動が起るため仲々定量的に使はれるに到らない。良い方法がないのが現状で、今後の重要な研究課題の一つと云える。

7. 電位 - pO^{2-} 図の応用

7.1 溶融塩中での腐食

溶融塩溶媒中での金属の基本的な挙動についてはすでに高橋が電位～金属濃度関係図を用いて論じている。ここでは O^{2-} イオンの関与する場合を取り上げる。

$LiCl-KCl$ 溶媒からの Li, K 金属の折出電位はそれぞれの塩の活量がラウル則に従うものとして計算すると 450°C で

$$E_{Li} = -3.68V, E_K = -3.76V \quad \dots \quad (23)$$

$LiCl-KCl$ 中の KCl の活量について Muji の報告にある $a_{KCl} = 0.75$ を用いると

$$E'_K = -3.72V \quad \dots \quad (24)$$

Mg, Ni を例にとり $E - pO^{2-}$ 図を Fig. 4 図に示した。 $(Mg^{2+}) = 10^{-6}$ と平衡する Mg 電極電位 (-3.07V) に於ける金属 Li 及び金属 K の平衡蒸気圧はそれぞれ $10^{-10.7}$ atm 及び $10^{-6.1}$ atm であり、 Mg, Ni , か Li^+, K^+ によって酸化される反応は考えなくて良い。

微量でも水分があると Mg はすぐに酸化を受ける。腐食生成物は Mg^{2+} 又は MgO である。Ni は pO^{2-} が大きい所で Ni^{2+} イオンとして溶解する。OH⁻ の酸化力では NiO 生成は困難であると推測される。

Selis⁸⁾ 等は $Mg | LiCl-KCl | Ni$ の電池を研究した。その結果によると Mg アノードでは



Ni カソードでは

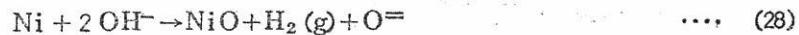


の反応がおこる。表面に NiO をつけた Ni 電極を用いるとカソード反応は

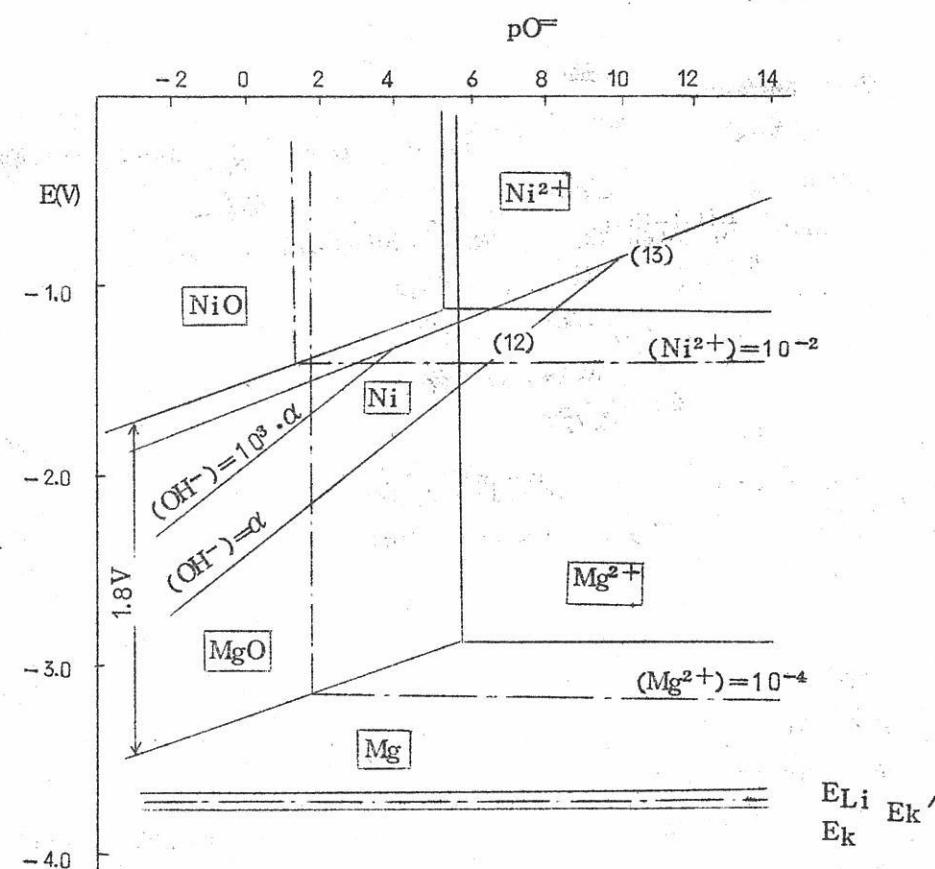


となり起電力は 1.7 V を示す。これは平衡起電力に近い値である。この起電力は Li₂O, MgCl₂, NiCl₂ 等を添加しても変化が殆んどない。

440°C 以上では Ni 電極を入れた場合表面に NiO が生成することが認められた。酸化剤として考えられるのは OH⁻ のみであるとして



の反応により生成したものとしている。しかし電池の起電力 (1.7V) が平衡起電力 (1.8



第 4 図 Ni, Mg の腐食
(LiCl-KCl, 450°C)

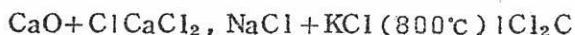
V)より小さいことを考えてみても、この時生成するNiOは純NiOとは性質が異り、より安定な酸化物であるためNiO-Niの平衡線がより下に位置しているのであると推測する。そのような状況を考えれば(28)式は起り得る。

更に興味あることがこの電池にMgCl₂, NiCl₂, Li₂O等を添加したときのNi電極Mg電極の個々の電位変化(Ag/AgCl·Glass照合極で測定)にみられる。MgCl₂のみを添加したにもかかわらずNi電極の電位がMg電極と同じ大きさで変化する。又NiCl₂のみを添加した場合にMg電極も又Ni電極と同じ大きさで変化する(即ち電池の起電力は変化がない)このことは電極表面が酸化物で被覆されていてオ2種電極として作用していることを裏づける。添加したMg²⁺もNi²⁺も共に浴のpO²⁻を変化させる役割を果したものと考えられる。

このように腐食現象には微量の水分が影響を及ぼす上に、pO²⁻によって腐食生成物などもその性質を異にすることが予想される。

7.2 酸化物と炭素の混合電極及び酸化物の塩素化

SmirnovはCaOと炭素を混合焼結した電極を用いて次の電極を構成し、浴の



CaCl₂濃度及び雰囲気のCO₂分圧を変えることによって電位が次のように変化することを見出した。

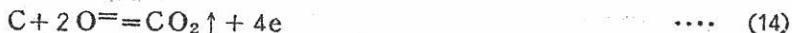
$$E = \text{Const} + \frac{RT}{2F} \ln(\text{Ca}^{2+}) + \frac{RT}{4F} \ln P_{\text{CO}_2}$$

即ちこの電極は次の反応の平衡電位を示す



更にThO₂, BeO, についても同じようら事實を見出した。金属イオン濃度が10⁻²mol, P_{CO₂}=10⁻¹ atm 1,000°Kの条件下に換算するとこれらの電極の電位は(Cl₂/Cl⁻基準)(ThO₂+C)~-1.0V, (BeO+C)~-0.7V, (CaO+C)~-2.0V, (MgO+C)~-1.0V程度であると実測されている。

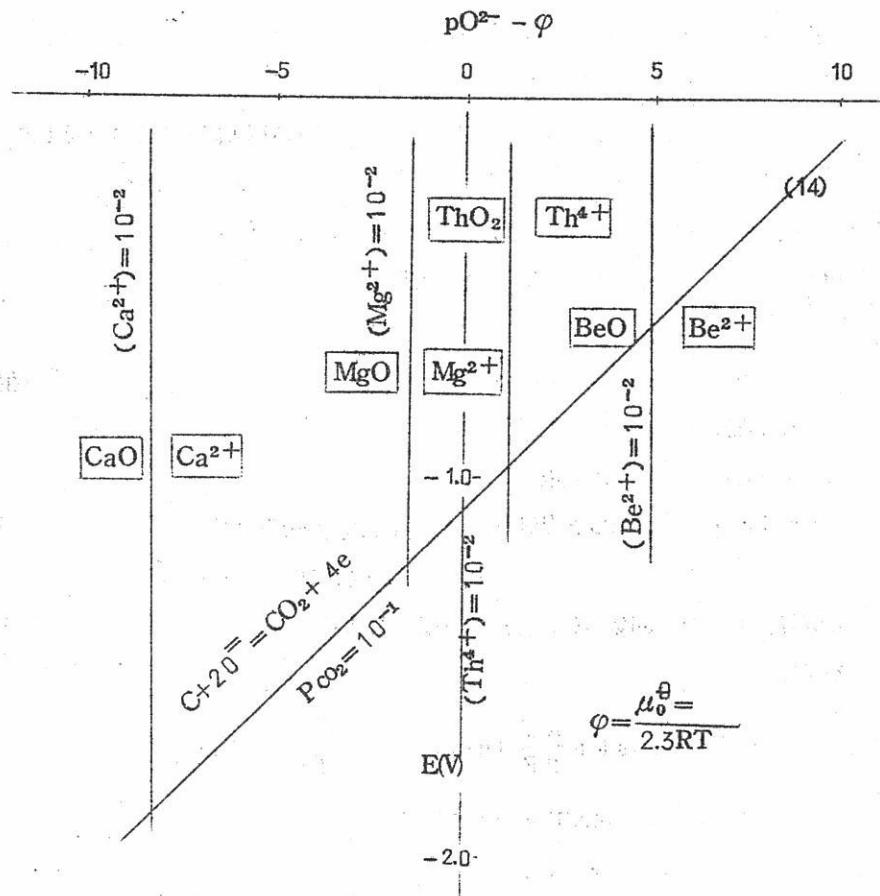
この電極系は本質的には次の2式の組合せとして



理解できる。この交点が丁度(29)の平衡電位に相当する。この関係をFig. 5に示した。

1,000°K, NaCl-KCl中での2価金属イオンの無限希釈に於て活量係数を10⁻¹にと

った。図の上で求められた計算値は、 $\text{ThO}_2 \sim -0.9\text{ V}$, $\text{BeO} \sim -0.6\text{ V}$, $\text{CaO} \sim -1.9\text{ V}$, $\text{MgO} \sim -1.1\text{ V}$ であり実験値を説明している。即ちこの酸化物～炭素電極の電位を支配しているのは、炭素極による O^{2-} の酸化除去の反応であると考えてよい。



第5図 酸化物の塩素化
($\text{NaCl}-\text{KCl}$, 1000°K)

このことは逆に酸化物を溶融塩浴中で塩素化する場合にもよい見通しをあたえてくれる。一気圧の塩素ガス単独では塩素化困難の場合には炭素と混合して浴に装入し、塩素化すればよい。 UO_2 や ThO_2 等も炭素と混ぜての塩素化が試みられた。 BeO のように難溶のものでも塩素化可能である。この際 Fe , Ti , Cu , 等の異った原子価をとり得る金属の塩を入れると反応速度を早めるのに効果がある。これらのイオンの Redox 電位は丁度横軸 (Cl_2/Cl^-) と (14) の平衡線との間に位置することに起因する。炭素ばかりでなく硫

化物等を使っても塩素化を行うことができる。

7.3 その他の

電位-pO²⁻図の応用例としては前回「塩サイクル法」を説明したので、ここでは重複をさけるが、種々の原子価のイオンが存在し、且高い原子価状態ではオキシ塩化物を作るような金属では特に浴中のO²⁻イオンの影響を大きく受けることが予想され、興味ある対象である。溶融塩電解でも沈殿法による電解浴の浄液などが可能になると思われる。

Littlewood も又折出金属中の不純物（特に酸素）の量の予測やコントロールにpO²⁻が重要な目安となると述べている。

11)

又 Kammelは溶融塩を使って硫化物の直接電解を行うことをまとめているが、このような場合には浴中のS²⁻イオンの濃度で定義した。

$$pS^{2-} \equiv -\log(S^{2-})$$

のような量を用いた 電位-pS²⁻図が有用になろう。

現在直接使えるデータはあまり多くないし、まだ正確なものは得られていない場合が多いが、実験条件を変えたときに反応の様子がどのように変化するかを定性的にでも予測するようなことは殆んどの場合に可能であるから、有力な応用の仕方になる。

- 1) M.J.N.Pourbaix : Thermodynamics of Dilute Aqueous Solutions, Arnold, (1949).
- 2) 増子昇, 岡田雅年, 久松敬弘, 溶融塩, 6, 569 (1963)
- 3) G.Delarue : Chimie Analitique 44, 91 (1962).
- 4) R.Molina : Rapport C.E.A. No 2125 (1961) Paris.
- 5) H.A.Laitinen, B.B.Bhatia : J.Electrochem.Soc. 107, 705 (1960).
- 6) 高橋正雄, 電化, 28, 607 (1960), 32, 140 (1964).
- 7) J.H.Mui, S.N.Flangas : Can.J.Chem. 40, 997 (1962)

- 8) S.M.Selis, G.R.B.Elliott, L.P.McGinnis :
J.Electrochem.Soc. 106, 134 (1959).
- 9) M.V.Smirnov,et.al. : Zhur.Prikl.Khim. 31, 66 (1958),
Zhur.Neorg.Khim. 2, 238, 418 (1957).
- 10) R.Littlewood : J.Electrochem.Soc., 109, 525 (1962).
- 11) R.Kammel : Erzmetall, 14, 497 (1961)

電極素反応の測定

京大工研 端野朝康

電極反応を利用する精鍊，精製，合成，電池などに於ては，できるだけ少い電気エネルギー使用で行なわれ，しかも副生成物の生成が少ないことが望ましい。このことは大きい電流密度で主反応が高い電流効率で進行し，しかも過電圧は小さいことを要求している。この目的から

1. 電極全反応が如何なる素反応^{*}から組立てられ，かつ如何なる順番で進行しているか。
2. その律速段階がどの素反応にあるか。
3. 律速素反応速度の測定。
4. 目的反応（かりに主反応としておく）と副反応（何れも全反応中の）の部分比の決定。

が必要となり，電極反応を利用した実用技術の改良，開発の基礎となる。

もちろん電極における変化は全体的な電極電位と電流密度によつてしか観察されないので，実際これらの目的を遂行するためには更にパラメーターを加えねばならない。例えば時間，結晶面の指定による局所的な電流密度，電流，化学分析等を補助手段とする。

特に化学分析は極めて幼稚にみえ，実際には高等手段を要し困難であるので省略され勝ちになるが，これなくしては本問題を論ずることが出来ないほど重要である。その技術が進み，中間生成物が観察され，それが経時に正確に測定されればされるほど正しい結果が得られる。一般に素反応の組合せは極めて複雑なことが多い。そのため補助手段でパラメーターを多く増やしても尚且つ不満足なことが多い。この場合たとえば時間その他の種々の条件をかえることにより反応を制御して素反応の簡単化をはかる。

実際問題では全反応について仮定又は推定にもとづくモデルのもとに次数が定められ，できるだけ合理的に素反応系列を組立てる方法がとられる。この根拠は必ずしも完全なものではないから，たとえば，もしこの結論より対偶的な証明ができれば絶対的な結論といえるが残念ながらこれは不可能である。もちろん逆証明法によりその妥当性を実用的な範囲まで追いつめておくことも必要であり，そのような試みがせいぜいである。ただしこれ

* 敵密には素過程というべきであるが便宜上素反応とする。

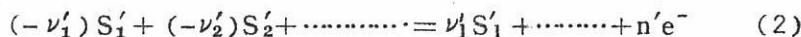
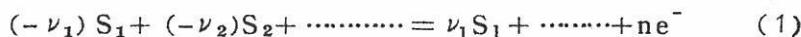
はあくまでも実用的なレベルでの価値ある結論以上何ものでもない。最近の十年来，電極反応速度論的研究で得られたこの種の結論が論理学的にみて絶対的なものでないことは注意すべきことであり，同じ条件の電極反応に対して全く異なる機構が結論された報文も当然現われるわけで，それに対して正誤を云い合うことは無意味である。ただ実用的なレベルでの取捨にまかせるか，又は二つの実験結果を総合することにより更に事実に近い結論に近づくことを期待するべきである。

水溶液電解反応については少なくとも比較的測定値の再現性が良好で，分析や副反応の制御が容易なことから素反応に関する正攻法的な研究が多く，その結論も極端な差異が比較的少なく，同時に信頼性も高い。しかし溶融塩に対しては水溶液の延長で測定を行なつても実験方法に多くの制約があるので採用すべき実験結果がちぐはぐとなり，ここで水溶液との差が出来る。したがつて或る場合には最も簡単な構成素反応と推定される電極を仮定して律速素反応速度を測定する天下りの方法，又は主反応を仮定し，その実験的な結果の差異から大胆に機構を想像する方法をとらざるを得ない。筆者が残念に思う点は溶融塩こそ副反応が多く，また電流効率も低いように機構が水溶液以上に複雑であるために電極反応論的研究が必要であるにもかかわらず，事実は逆であることである。溶融塩に関して発表された電極反応機構は論理学的に考えると想定の域を出ないものが多い。したがつて研究者によつて全く異なる結論も起りうるわけであり，結論を正しいと主張することは誤りである。しかし実用的目的からは或る程度まで許されても，このような研究法をとる限り不測の現象の説明，技術の改良の基礎としてはかならずしも完全なものではない。

電極反応機構の解明，すなわち素反応の研究のためには理論的な工夫に基く多角的な測定法が必要となる。新らしい方法の開発が進むほど結論の信頼性が増すことを考えるとき，こゝ数年来の進歩は喜ばしいことである。

電極全反応

反応論の研究のため先ず電気化学全反応を正確に測定する必要がある。電極主反応と副反応とは並行的な関係にあり，全電極が電位均一とすると全反応についての外部回路で観測される電流は符号を含めて代数和で表わされる。主，副電極全反応は夫々



で表わされる。但し ν_j は化学量数である。

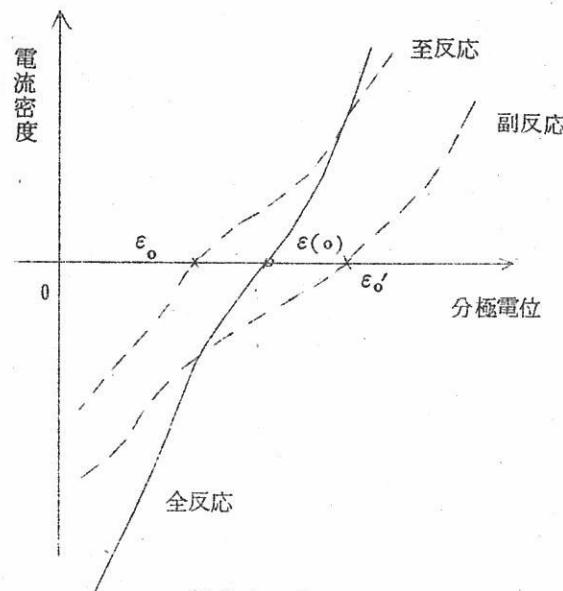


Abb. 1

Abb. 1で示した ϵ_0 , ϵ'_0 はそれぞれの平衡電位で濃度（正確には活量）によつて Nernst の式から,

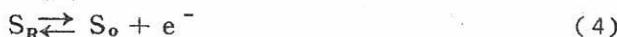
$$\left. \begin{aligned} \epsilon_0 &= E_0 + \frac{RT}{nF} \sum_j \nu_j \log a_j \\ \epsilon'_0 &= E'_0 + \frac{RT}{nF} \sum_k \nu'_k \log a'_k \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

で与えられるが, $\epsilon(0)$ は混合電位で Nernst の式で書き表わすことができない。但し ϵ_0 と ϵ'_0 の中間にある。

副反応は大ていの場合好ましくない反応であり, 一種の妨害反応である。特に注意すべきことは電極主反応と副反応は相互に完全に無関係であり, 両方の反応が同じ電極で電位が生じるという共通性があるにすぎない。もし関係があるならば両者は一つの主全反応として統合して考えねばならない。したがつて 100% 電流効率とは妨害反応が無いことを意味する。但しこのとき好ましくない副生成物の出現は反応論からみれば可能である。

過電圧

電極全反応はかならずすくなくとも一つの電荷受授反応



を含む。このために電極表面と電解質内部の間に濃度差が生じると拡散又は対流によつて補給が続けられ、(4)式を中断させない作用が働く。これがいわゆる輸送過程である。



のような化学反応が加わることもあり、これらが全反応を形成する。もしすべてが平衡のときは物質のやりとりは停止していないが、全体として時間的な変化が無いので電流は流れず、いわゆるNernstの式で与えられる平衡電位 ϵ_0 が計算できる。電位を平衡電位からずらすと(4)式の平衡が破れ、それに伴ない次々に平衡がずれる。この電位の偏異に対して回復させようとする物質変化が電流となつて観測されるので、この回復速度が大きい場合ほどある電位偏異(分極*)に対して大きい電流が流れる。そこでもし或る電流を流すに要する分極について考えると、反応速度(輸送過程も含めて)の大小は平衡電位からのずれの大小と逆の関係になる。この平衡電位からのずれは過電圧

$$\eta = \epsilon(i) - \epsilon_0 \quad (6)$$

で定義されているから素反応の種類の分類はよりもなおさず過電圧の分類となる。

(i) 電荷受授過電圧

これはいわゆる charge transfer overvoltage といわれるものであるが、見方を変えると電荷(電子)が電極から界面の電気二重層を通る過程を意味するので Durchtrittsüberspannung そのものもある。以前は活性化過電圧と云われていたが、後述の反応過電圧もこれに含まれるのでこの表現はさけるべきである。しかし本質的には化学反応であるからもしそれらと律速を争う程度であれば本質的に区別して測定することは困難である。今こゝでは後述の結晶化過電圧をさけるために酸化還元系の電荷受授反応について考えよう。

電極における物質収支は常に静止することなく、正逆両方向に行なわれているとみるとができるので、anodisch 電流密度 $i_+ (> 0)$ と kathodisch 電流密度 $i_- (< 0)$ の部分電流で示すと電流密度 i は

$$i = i_+ + i_- = k'_+ C_R - k'_- C_o \quad (7)$$

* 筆者はここで分極を本来の意味、即ち二つの電極を対象とした場合を意味せず、Vetter の定義した一つの電極の或る状態を基準とした場合に用いた。

ここで

$$\left. \begin{aligned} k'_+ &= k_+^o \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} \varepsilon\right) \\ k'_- &= k_-^o \exp\left(-\frac{(1-\alpha)F}{RT} \varepsilon\right) \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

但し C_R, C_o はそれぞれ S_R, S_o の電極表面の濃度*， α は通過係数 ($0 < \alpha < 1$)，
 k'_+, k'_- は反応速度定数である。平衡電位 ε_o に対して

$$i_o = i_+(\varepsilon_o) = |i_-(\varepsilon_o)| \quad (9)$$

であるから (7) 式は直ちに

$$i = i_o [\exp(\alpha F \eta / RT) - \exp(-(1-\alpha) F \eta / RT)] \quad (10)$$

この i_o は交換電流密度である。

二つの異つた電荷受授反応



が生じるとき¹⁾ 少し複雑な形となる。

$$\begin{aligned} i &= 2i_{OR} \exp\left(\frac{d_R F}{RT} \eta\right) \cdot \frac{1 - \exp\left(-\frac{2F}{RT} \eta\right)}{1 + \frac{i_{OR}}{i_{OO}} \exp\left(-\frac{1+\alpha_0-\alpha_R}{RT} F \eta\right)} \\ &= -2i_{OO} \exp\left(-\frac{1-\alpha_0}{RT} F \eta\right) \cdot \frac{1 - \exp\left(\frac{2F}{RT} \eta\right)}{1 + \frac{i_{OR}}{i_{OO}} \exp\left(\frac{1+\alpha_0-\alpha_R}{RT} F \eta\right)} \end{aligned} \quad (12)$$

但し i_{OR}, i_{OO} はそれぞれ R 側, O 側の交換電流密度である。又 α についても同様とする。
(12) 式でとくに強い陽, 陰分極のときはそれぞれ

$$\left. \begin{aligned} i &= 2k'_+ C_R \exp(\alpha_R F \varepsilon / RT) = 2i_{OR} \exp(\alpha_R F \eta / RT) \\ i &= -2k'_- C_o \exp(-(1-\alpha_0) F \varepsilon / RT) = -2i_{OO} \exp(-(1-\alpha_0) F \eta / RT) \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

* 電気二重層はこゝでは考慮しないものとする。

ここで (10) 式 から同様に

$$\left. \begin{aligned} i &= i_0 \exp (\alpha F\eta / RT) \\ i &= i_0 \exp (-(1-\alpha) F\eta / RT) \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

が得られるから、もし $\log i$ v.s. η の関係、即ち Tafel の関係をとると Abb. 2 に示すように $\eta = 0$ への外挿から両者を区別することができる。

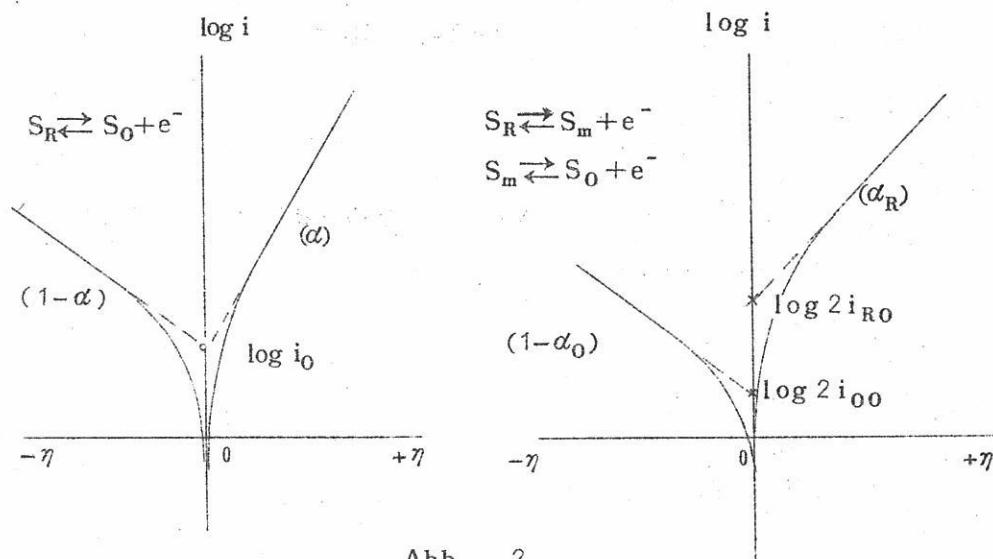


Abb. 2

このようにして交換電流密度 i_0 、及び α を求めることができ、反応段階がもつと複雑になつても全電流密度を反応の分担にしたがつて分担する計算から (13) 式 を導いたと同様の方法で誘導することができる。

前後置の化学反応があつてもその速度が極めて大きく、常に化学反応平衡にあるとき

(7) 式で与えられる濃度は

$$C_0 = K_0 \prod c_j^{Z_{Rj}}, \quad C_R = K_R \prod c_j^{Z_{Oj}} \quad (15)$$

で与えられるべきである。 (15) 式を (7)、(8) 式に代入すると、

$$i = k_+ \prod c_j^{Z_{Rj}} \exp (\alpha F\epsilon / RT) - k_- \prod c_j^{Z_{Oj}} \exp (-(1-\alpha) F\epsilon / RT) \quad (16)$$

ここで $k_+ = k_+^0 K_R$ 、 $k_- = k_-^0 K_0$ である。又交換電流密度は

$$i_0 = k_+ \prod c_j^{Z_{Rj}} \exp (\alpha F\epsilon_0 / RT) = k_- \prod c_j^{Z_{Oj}} \exp (-(1-\alpha) F\epsilon_0 / RT) \quad (17)$$

で与えられる。

この反応次数を決定するには Tafel 域において $\log i$ を $\log c$ で偏微分すると、

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial \log i_+}{\partial \log c_k} \right)_{c_j \neq k} &= Z_{Rk} \quad (\eta \gg RT/F) \\ \left(\frac{\partial \log i_-}{\partial \log c_k} \right)_{c_j \neq k} &= Z_{0k} \quad (-\eta \gg RT/F) \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

により Z を知ることができる。また交換電流密度からも同様に

$$\left(\frac{\partial \log i_o}{\partial \log c_k} \right)_{c_j \neq k} = Z_{Rk} + \alpha \frac{\nu_k}{n} = Z_{0k} - (1-\alpha) \frac{\nu_k}{n} \quad (19)$$

Z_k が決定される。

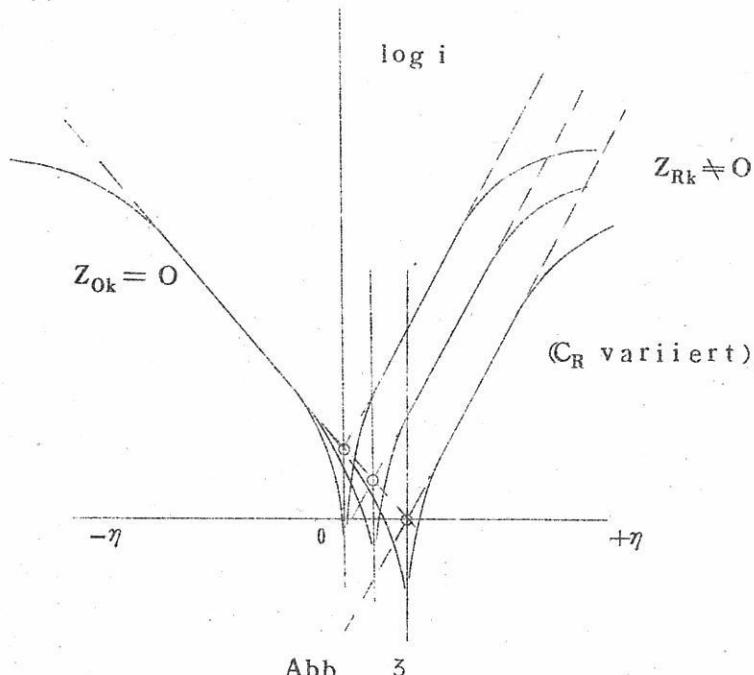


Abb. 3

(ii) 輸送過電圧

この過電圧は元来 concentration overvoltage といわれていたものであるが、実際には化学反応過電圧もそれに属することになるので特にこれを区別する必要上 Diffusionsüberspannung と命名²⁾しているが、これもまた適当でない。実際

には拡散のみならず対流、泳動なども附隨して物質が輸送されるのでmass transfer overvoltage³⁾ 又はTransportüberspannungとするべきである。

さて簡単のため電荷受授反応が平衡と仮定するとき、(1)式における全反応での夫々の平衡濃度を \bar{c}_j とすると、

$$\eta_T = \frac{RT}{nF} \sum \nu_j \ln \frac{c_j}{\bar{c}_j} \quad (20)$$

で表わされる。 $c_j/\bar{c}_j = c_j(i, t)/\bar{c}_j$ は電流の函数であるばかりでなく、時間、攪拌、電解質濃度等の函数である。充分な攪拌により定常状態にあるとすると、

$$\frac{c_j}{\bar{c}_j} = 1 - \frac{i}{i_{Gj}} \quad (21)$$

が得られる。^{*} 但し、 i_{Gj} は j 種についての輸送限界電流である。 η_T は攪拌などによつて独立的に小さくすることができる。

攪拌の影響についてLevich⁴⁾ の研究がある。彼は廻転円板電極を用い、純限界輸送電流密度が廻転数mの平方根に比例する理論を導いた。

$$i_{Gj} = -\frac{n}{\nu_j} \cdot \frac{F}{1.75 \nu \sqrt{6}} D_j^{2/3} c_j \sqrt{m} \quad (22)$$

ここで n/ν_j は S_j 種の一分子の移動に必要な電子数である。この $i_{Gj} v.s. \sqrt{m}$ の直線性はFrumkin⁵⁾ などによつても確認されている。

(iii) 反応過電圧

以前はactivation overvoltageとして電荷受授過電圧に、concentration overvoltageとして輸送過電圧に含まれていたが、独立して考えるべきであり、今日ではreaction overvoltageという独立したものとしている。

これは前置反応、後置反応（電荷受授を基準として）及び均一反応、不均一反応に分けられる。この過電圧は電荷受授反応の濃度 C_0 、 C_R がその平衡濃度 \bar{C}_0 、 \bar{C}_R から変化するとき流れる電流と丁度当量になる速度で化学反応が進行する場合に相当する。化学反応過電圧 η_r は

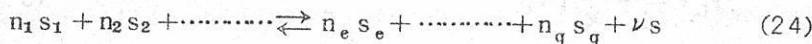
$$\eta_r = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_0(i)}{\bar{c}_0} - \frac{RT}{F} \ln \frac{c_R(i)}{\bar{c}_R} \quad (23)$$

* 陽、陰電流密度によりそれぞれ正負の符号を含む。

で表わされる。

今 C_R 又は C_0 が零の時 i_r が極大となる。このとき (23) 式 は無限大となる。 i_r の濃度依存性はとりもなおさず反応速度の濃度依存性であり、ひいては律速反応の化学反応次数 p_k によって決定される。 p_k の決定は他の化学反応速度論の場合と同様にとり扱われる。

電極表面から或る距離における均一化学反応



の反応速度は

$$\begin{aligned} \vec{v} &= f(c_1, c_2, \dots, c_q) \\ \overleftarrow{v} &= g(c_1, c_2, \dots, c_q) c^p \end{aligned} \quad \left. \right\} \quad (25)$$

で表わされるから S の生成反応速度は

$$v = \vec{v} - \overleftarrow{v} \quad (26)$$

このとき S_j の濃度を充分大きくとるか、又は緩衝作用をきかせて C に無関係と仮定する。

このようにするとこれを拡散方程式

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial \xi^2} + v \quad (27)$$

に加え、もし定常と仮定すると

$$\frac{\partial c}{\partial t} = 0$$

より

$$\begin{aligned} i &= -\frac{n}{\nu} F D \left(\frac{\partial c}{\partial \xi} \right)_{\xi=0} \\ &= \mp \frac{n}{\nu} F \frac{2P}{P+1} v_o \bar{c} D \left(1 + \frac{1}{P} \exp \left(\frac{n(P+1)}{\nu R T} \eta_r \right) - \frac{P+1}{P} \exp \left(\frac{nF\eta}{\nu R T} \right) \right) \end{aligned} \quad (28)$$

但し $c(o)/\bar{c} < 1$ のとき負、 $c(o)/\bar{c} > 1$ のとき正をとる。限界反応電流⁶⁾として

$$i_{G R} = -\frac{n}{\nu} F \sqrt{\frac{2P}{P+1}} v_o \bar{c} D \quad (29)$$

圧になるという意味であり、単純な分離形にあることは意味しない。

η_D に直接関係のある量は i_o である。 $i_o \rightarrow \infty$ のとき $\eta_o \rightarrow 0$ となる。よつて

$$\eta_D = \eta - \lim_{i_o \rightarrow \infty} \eta$$

同様にして次々と

$$\eta_r = \lim_{i_o \rightarrow \infty} \eta - \lim_{\substack{i_o \rightarrow \infty \\ V_{oR} \rightarrow \infty}} \eta$$

$$\eta_K = \lim_{i_o \rightarrow \infty} \eta - \lim_{\substack{i_o \rightarrow \infty \\ V_{oK} \rightarrow \infty}} \eta$$

$$\eta_T = \lim_{\substack{i_o \rightarrow \infty \\ V_{oK}, V_{oR} \rightarrow \infty}} \eta$$

$$\eta_C = \eta_r + \eta_T = \lim_{\substack{i_o \rightarrow \infty \\ V_{oK} \rightarrow \infty}} \eta$$

で表わすことができる。

(7) 式に濃度分極を代入して計算すると

$$i = i_o \left[\frac{C_R(i)}{\bar{C}_R} \exp\left(\frac{\alpha ZF}{RT} \eta\right) - \frac{C_o(i)}{\bar{C}_o} \exp\left(-\frac{(1-\alpha) ZF}{RT} \eta\right) \right] \quad (37)$$

が得られ、結晶過電圧を考慮すれば $C_R(i)/\bar{C}_R$ の代りに $C_M(i) C_R(i)/\bar{C}_M \bar{C}_R$ が用いられるべきである。もし (21) 式の関係を (32), (33) 式のような形で代入すると

$$i = i_o \left[\prod \left(1 - \frac{i}{i_{Gj}}\right)^{Z_{Rj}} \exp\left(\frac{\alpha ZF}{RT} \eta\right) - \prod \left(1 - \frac{i}{i_{Gj}}\right)^{Z_{Oj}} \exp\left(-\frac{(1-\alpha) ZF}{RT} \eta\right) \right] \quad (38)$$

が得られる。

電極反応機構測定法

(i) 定常法

この方法は実験的に最も簡単であると同時に基本である。電解質を一定の対流の状態におくことにより定常状態を得る。定常状態にあるか否かは純輸送律速のとき復極剤の濃

度が電流と比例しているか否かで知ることができる。これはNernstの拡散層が電極の前に形成されていることを意味する。

この仮定で濃度分極に対する電流-電位曲線の解析がNernst等¹⁰⁾によつて行なわれた。その後多くの人々により η_D を考慮した取扱が行なわれるようになつた。今 $S_R \rightleftharpoons S_0 + ne$ なる酸化還元系について考えるとき $\bar{C}_R = \bar{C}_0$ として計算すると(37)式より

$$\frac{i}{i_G} = \frac{\exp\left(\frac{nF}{RT}\eta\right) - 1}{1 + \exp\left(\frac{nF}{RT}\eta\right) + \frac{i_G}{i_0} \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta\right)} \quad (39)$$

今 $i_0 \gg i_G$ のときは濃度分極支配となる。 i が i_G と比較出来る大きさになつてくると Abb. 4 のように曲線がなだらかになる。又 $\alpha = 0.5$ のときこの曲線は点対称であるが、

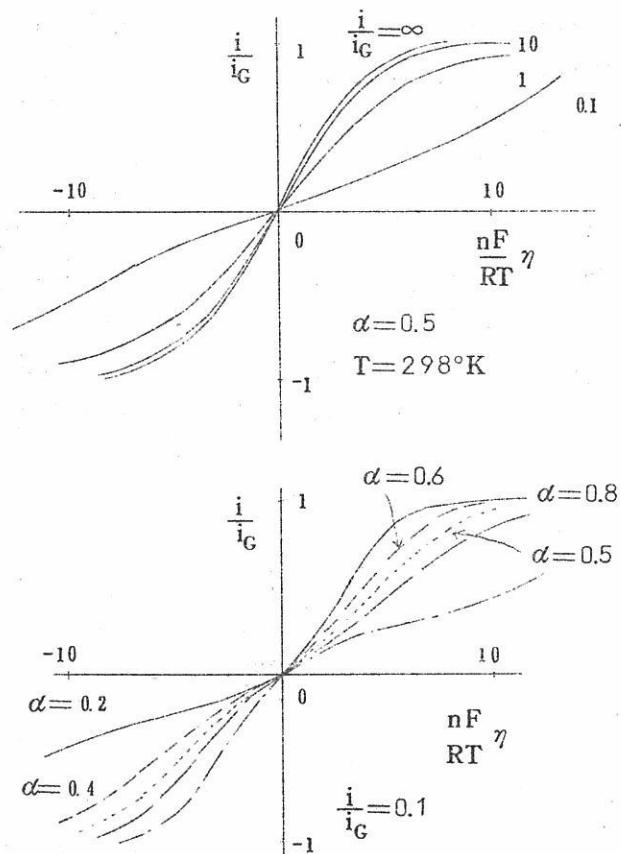


Abb. 4

それからはずれると対称性が無くなるのでこれから α の値を決めることが出来る。この方法の限界は $i_G \ll i_0$ にある。したがつてもしこのようなときは濃度を充分大きくして濃度分極をきかさないようにし、(37) 式より直接

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial i} \right)_{i \rightarrow 0} = \frac{RT}{nF} \frac{1}{i_0} \quad (40)$$

により i_0 を決定すべきである。

(ii) インパルス法

i_0 が i_T に対して充分大きいとき (40) 式はもとと正確にかくと、

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial i} \right)_{i \rightarrow 0} = \frac{RT}{nF} \left[\frac{1}{i_0} + \frac{1}{C_0} \left(\frac{\partial C_0}{\partial i} \right)_{i \rightarrow 0} - \frac{1}{C_R} \left(\frac{\partial C_R}{\partial i} \right)_{i \rightarrow 0} \right] \quad (40')$$

となるので濃度分極がきいて i_0 を測定することができず、定常法では i_0 をもとめることができない。濃度分極をさけるためにインパルス法又は交流法を用いる。即ち電解開始短時間における拡散層の極端にうすいことを利用する。

a) ガルバノスタティック

電流を前もって規正しておき、電流の変化を測定する。電流が電極電位又は電圧の変化に対して余り大きい変位をしないならば装置は Abb. 5 のように簡単になる。この方法においてオツシログラフで観測される電位-時間曲線は Abb. 6 に示す通りである。電流が流れ出すために一般に良いスイッチが用いられる。電位はすぐに η_D の値とならず、先ず二重層の充電が生じる。これは $d\epsilon/dt = i/C_D$ にしたがう。 $t = \eta D C_D / i$ の後充電が終る。

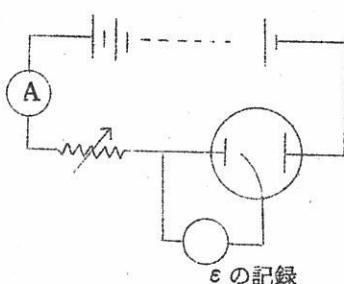


Abb. 5

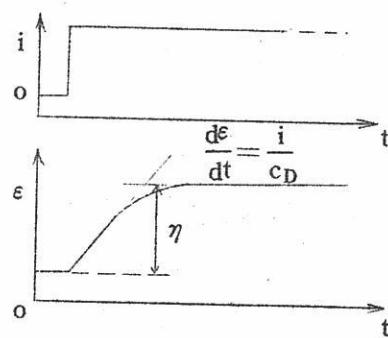


Abb. 6

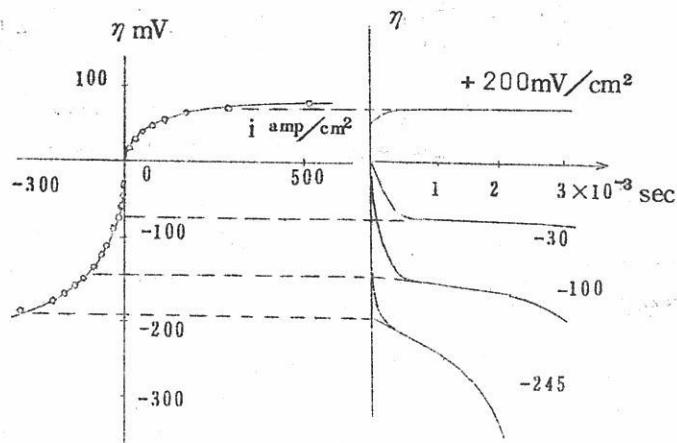


Abb. 7

二重層充電に必要な時間内で既に本質的な濃度変化が生じている場合二重パルス法¹¹⁾が必要となる。このとき大きい電流密度で先ず短時間の中に二重層充電を行ない、続いて長く流す。二段目の電流から正確に η_D が測定されるはずである。最初の電流により $d\eta/dt = 0$ が満足されていることがこの方法の精度を良くする点である。

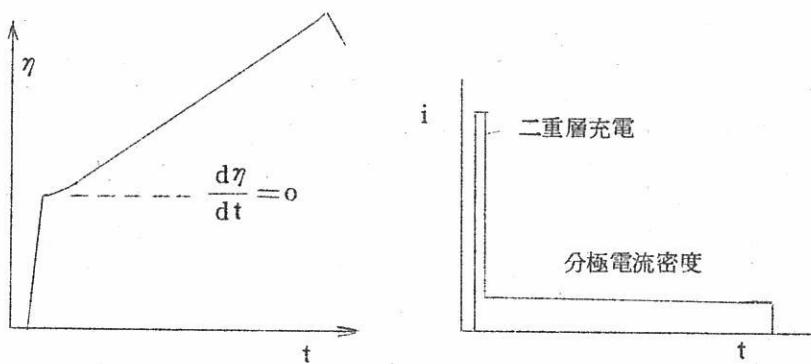


Abb. 8

η_r が問題になるときは遷移時間測定法が便利である。電流によって消費された物質の濃度は電極表面は段々少なくなり、遷移時間まで零になるからここで濃度分極は無限となり、過電圧は急激に上昇する。純拡散における遷移時間は計算から

$$\tau = \left(\frac{\pi D_j}{4} \right) \left(\frac{n F c_j}{i \nu_j} \right)^2 \quad (41)$$

が得られるので、純拡散のとき $i\sqrt{\tau}$ は i に無関係でなくてはならない。反応過電圧がきいてくると $i\sqrt{\tau}$ と i の関係は一定とならず、変化する。これより反応速度定数を測定することが出来る。

b) ポテンシオスタティック

これは電流を流さない照合電極に対して電位を規正し、それに必要な電流を測定する。ポテンシオスタットの装置は Abb. 9 のようにその出力側で入力電圧として用いられた電極電位が常に一定となるように電流を規正する。

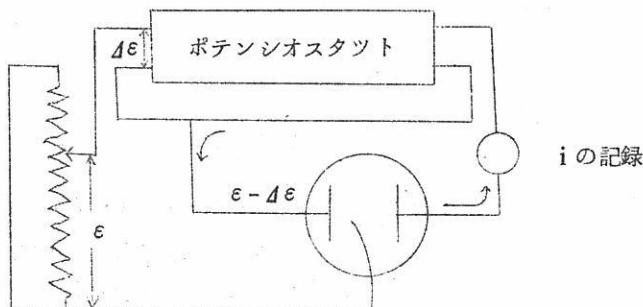


Abb. 9

二重層の充電のため理論的には電流が流れ始める無限小時間に無限大の電流が流れる。実際にはこの充電電流はポテンシオスタットの時定数と電極系のRC項のため（ルギン毛管のとき $R_\Omega C_D = 0.05 \times 2 \times 10^{-5} = 10^{-6} \text{ sec}$ ）有限となる。

この二重層電流が終つた後の短時間の電流は η_D に対応する電流である。この後電流は濃度変化にしたがい減少する。（Abb. 10）

c) オーム電圧降下

$i > 10 \text{ mA/cm}^2$ 以上になると電位測定のとき電解質の η_Ω をさけることができない。理論的なとり扱いのために η_Ω を知つておくことは重要である。この値を知るために電流を流したときの電位のステップ的な変化を知ることであるが、二重層の充電現象と重なる $10^{-4} \sim 10^{-6} \text{ sec}$ の変化を正確に推定することはかなり困難である。

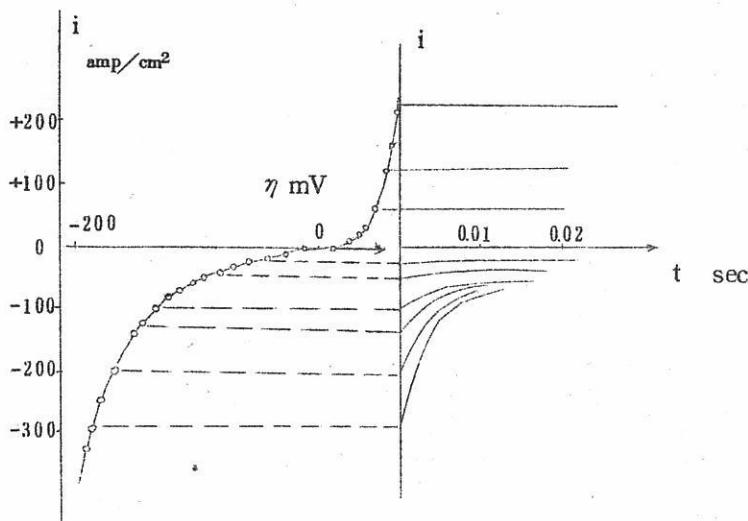


Abb. 10

(iii) インピーダンス法

交流 $i = I \exp(j\omega t)$ は電位に同じ周期で作用を与え、位相はずれる。 $\Delta\epsilon < 5 \text{ mV}$ のように小さい電位変化のとき分極インピーダンス R_p を与える。この中、位相に関係のあるのは二重層容量と電解質自身が拡散や化学反応などによって電流で強要された濃度の周期的変動を減衰させようとする作用である。これは Gerischer¹²⁾ などによつて理論的に証明されたようにインピーダンスは周波数の函数である。 η_D , η_T , η_r についての応答は加成性をもつ。

フアラデーインピーダンスに対しては
フアラデー電流が流れ、フアラデーの法則に従い反応が進行する。フアラデーインピーダンスは純抵抗部分 R_f と容量部分 $1/\omega C_f$ とからなる。(Abb. 11)

Abb. 12 からわかるように均一、不均一反応により相互の関係が異なる。

$\sqrt{\omega} \rightarrow 0$ より実験的に得られる R_D は

$$R_p = \frac{RT}{F} \cdot \frac{1}{i_0}$$

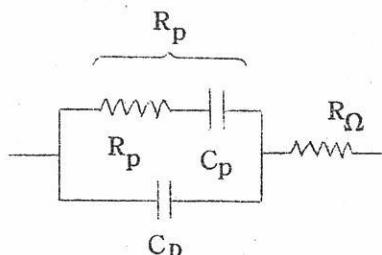


Abb. 11

成物は電解質の流動によりリング電極の方にとばされる。ここで電位測定によつて、又陰、陽電流を流すことによつてくわしくしらべることが出来る。このとき中電極から外電極へ非常に短い時間にうつるので好都合であるが、実際に物質が電気化学的に活性でなければならない。もしこの物質が更に反応するときはこの方法は極めて興味がある。回転速度をかえるとこの物質の生成と測定との間の時間がかえられる。

(ii) 遷移時間

Delahay 等¹⁵⁾ 又最近 Hoffmann 等¹⁶⁾ によつて研究された方法で、種々な反応に応用できる。先ず電流のパルスを入れて反応生成物をつくり、次にそれを測定するために第二の電流パルスを反対に流す。このとき第二の電流パルスが流れている間に反応生成物だけの遷移時間を測定する。つまり第二の電流により反応生成物は完全に消去される。この方法は更に改良が加えられている。

(iii) ESR法

最近この方法の発達により電気化学的に生成した中間生成物をつかむのに非常に便利になつた。不対電子の物質は特にラジカルも含めて簡単に短時間で電解液中に 10^{-8} モルまで正しく検出することができる。

これらの方は最近電解質溶液の研究に直接用いられている¹⁷⁾。又 Geskar 等¹⁸⁾ により直接小さい電極をそなえた状態で測定された報告もある。定性的に中間生成物としてのラジカルが高周波エネルギーの吸収の微細構造からもとめられた。定量的測定は吸収曲線のアンプリテュードから可能である。

- 1) K.J.Vetter, Z.Naturforsch., 7a, 328 (1952), 8a, 823(1953)
- 2) K.J.Vetter, "Elektrochemische Kinetik", Springer-Verlag
Berlin(1961)
- 3) Ed.P.Delakay, C.W.Tobias, "Advance in Eleetrochemistry
and Electrochemical Engineering", p233 Interscience
Pub.N.Y.(1961) ; P.Delahay,
- 4) B.Levich, Acta physicochim. UdSSR, 17, 257(1942), Disc.
Faraday Soc., 1, 37(1947)
- 5) A.N.Frumkin, E.A.Aikajan, Ber.Akad.Wiss. UdSSR, 100,
315(1955)
- 6) H.Gerischer, K.J.Vetter, Z.phys.Chem., 197, 92(1951)
- 7) K.J.Vetter, Z.phys.Chem.m 194, 284(1950)
- 8) K.F.Vetter, Z.Elektrochem., 55, 121(1951), 56, 931(1952)
- 9) F.P.Bowden, J.N.Ager, Ann.Rep.Progr.Chem. 35, 90(1938),
Proc.Roy.Soc., 169A, 206(1939) ; G.Falk, E.Lange,
Z.Naturf., 1, 388(1946), Z.Elektrochem., 54, 132(1950)
- 10) W.Nernst, Z.phys.Chem. 47, 52(1904)
- 11) H.Gerischer, M.Krause, Z.phys.Chem.N.F., 10, 264(1957)
- 12) H.Gerischer, Z.phys.Chem. 198, 286(1951), 201, 55(1952)
- 13) G.C.Barker, Proceeding of the Congress on Modern
Analytical Chemistry in Industry, St.Andrews 1957.

- 14) A.N.Frumkin, L.Nekrasov, B.Levich, Ju Ivanov, J.electroanalytic Chem., 1, 84(1959) ;
B.Levich, Ju Ivanov, Ber.Akad.Wiss.UdSSR 126, 1029(1959)
- 15) P.Delahay, New Instrumental Methods in Electrochemistry
Interscience Publ.N.Y. (1954) ; T.Berzins, P.Delahay,
J.Am.Chem.Soc., 75, 2486, 4215(1953)
- 16) H.Hoffmann, W.Jaenicke, Z.Elektrochem., 66, 7(1962),
Z.Analy.Chem., 186, 93(1962)
- 17) A.A.Galkin, J.L.Shamfarov, A.V.Stefanishena, J.exp.theor.
phys.UdSSR, 32, 1581(1957) ;
D.E.G.Austin, P.H.Given, D.S.E.Ingram, M.E.Peover, Nature
(London), 182, 1784(1958)
- 18) A.H.Maki, D.H.Geske, J.chem.Phys., 30. 1356(1959) ;
33, 825(1960) ; J.Am.Cjem.Soc., 82, 2671(1960)

文 献 紹 介

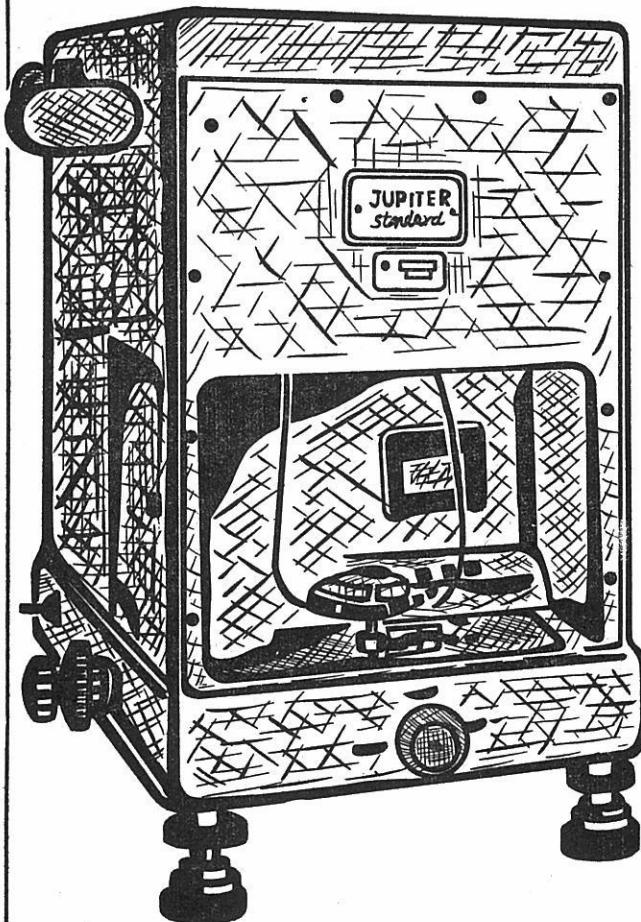
○ 溶融塩共融混合物の粘度および密度 559

(京大工) 山 手 有

○ CaO-SiO₂-Al₂O₃系融体の性質に関する文献集(Ⅱ) 569

(阪大工) 足立 彰・荻野和巳

既に数百台の納入実績をもつ
直示天秤ジュピター



等ひ型・不等ひ型

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

—其の他営業品目—

自動化学天秤ジュピターオートマット・天秤型高温粘度計
投影化学天秤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

溶融塩共融混合物の粘度および密度

M. M. Vechukow, V. I. Sherbinin

Eh. Pril. Khim. 36 (11) 2385~2391 (1963)

最近行なわれた金属融液¹⁾の構造および性質についての討論では、結局共融合金液の構造状態に対して、三つの見解が明らかにされた。そしてこの討論に参加した人々のほとんどはDanilow²⁾の見解を支持している。

Danilow の見解の本質というのは共融組成からなる合金のもつ微視的不均一性を認めることにある。この見解はX線解析法的研究^{2), 3)}によってのみならず、遠心分離法⁴⁾に基く実験、電気伝導度の温度依存性⁵⁾を調べるという実験、および共融組成になるよう各成分を混合するにあたって、大概の場合には熱の吸収⁶⁾が起るという事情に基く実験によつて確認されるのである。

Baretenew⁷⁾の考えによれば、液相は共融点付近で同一種類の原子が数千ヶづつ結びあつてゐるような集団から成るとしている。この見解とは逆にGrbek⁸⁾は共融物を特別な化合物として取扱うと云う考え方を展開している。

Nakonietz, Shafpanow⁹⁾の見解によれば、共融構造とは結晶化現象の前提となる特殊条件のために、その結果として起るものとしている。すなわち、その場合にはどれかひとつの成分が過飽和になつていて、そのために結晶分離すなわち、共融物がやむなく形成されるという現象を生ずるのである。

溶融塩^{11, 12)}について云えば、Antipin¹⁰⁾は共融物を液相中に存在し、固化に際して分解するような特殊な型式の化合物として取扱うという見解を持つている。

Markow は溶融塩混合物の電気伝導度の温度依存性を研究したとき、冷却に際して、一連の固溶体を連続的に形成するような混合物に対しては、電気伝導度は温度とともに、対数的に変化すると云うことを見出した。

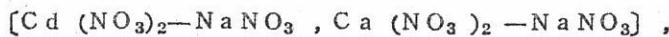
溶融塩共融混合物の電気伝導度は混合物の各成分の融点以上の温度においてのみ、このよ

訳 京大工・山 手 有

うな関係が得られるものである。融点より低い温度では、温度が低くなるほど、この関係からはずれはますます大きくなることが観察される。そして、共融体と固溶体との間の中間的な型式の溶融塩混合物については、このような対数関係からはずれの表われ方は弱いことが認められる。

共融物についてみられる電気伝導度と温度との関係における特殊性は、共融物を低融成分の融点以下に冷却すると、融液中に共融物類似の構造があらわれたことによるものとして解釈される。融液を冷却した場合に認められる共融混合塩の挙動の特殊性は粘度や密度を含めて、電気伝導度以外の他の諸性質についても表われるという点から見て、著者らは次に示す混合物について、諸性質を調べるという研究を企図したものであつた。

○簡単な共融混合物



○固溶体を伴なう共融混合物



および ○一連の固溶体を連続的に生ずる共融混合物 $[\text{NaNO}_2 - \text{KNO}_2]$

実験方法

粘度の測定は振動回転法によって行なつた。そしてその内容の記録については粘度の計算法と同様にすでに示したとおりである¹³⁾。

振動子のもつ諸特性は次のようである。

懸垂系——半径 1.262 cm の白金製球体

吊り下げ糸——長さ 5.14 cm, 直径 0.15 mm のモリブデン線

空气中における懸垂系の振動周期——6.64 秒

懸垂系の慣性能率——11.48 g · cm²

対数減衰率(常用対数)——0.0016

:ただし懸垂系のうちで融液面上から上に出た部分の空気に対する摩擦、および系の内部摩擦を考慮に入れて求めた値である。

物性測定値はすべて、測定温度領域の中点に相当する 300 °C における値である。

対流の影響を減少させるために炉は二重巻きとし、炉底の加熱が均一に行なえるように

した。炉の外捲き部分はステンレス製の容器にとりつけた。この外、ステンレス製の断熱蓋は炉のふところ内に深く入りこんでおり、蓋の上部平板部分は炉を外部と遮断し、特殊な断熱材をはりつけた。

温度は二対のアロメルークロメル熱電対を用いて測定したが、その一对は融液内に挿入し、他の一対は融液の上に設置した。粘度の測定は融液温度と炉内温度が±1°Cの測定誤差内で一致すると云うような炉の加熱状態のもとで行なつた。上蓋が加熱されて、あつくなり出すと、振動子の振動周期にみだれを生ずることが認められた。それ故、炉の加熱も、上蓋の加熱も全部とめてから測定を行なつた。

この場合、炉の熱惰性 (thermal inertia) によって大した温度低下なしに減衰率の測定を5~6回行なうことができた。

この粘度測定法については、水およびNaNO₃ 融液を用いて検定を行なつた。水の場合には、便覧記載のデータに対して、誤差は平均±0.4%であつた。NaNO₃ 融液の場合にはDantsnma¹⁴⁾ の測定値と比べて、誤差は±0.9%であつた。

密度の測定は白金製浮子を用いた液体比重測定法によって行なつた。表面張力についてのJaeger¹⁵⁾ に基く補正や浮子の真空中における重量についての補正是行なわなかつた。何故なら、これらの補正是測定誤差範囲内に入つてしまふものと考えられたからである。(±0.3%)

原料塩は化学分析用純度の硝酸ソーダおよび硝酸カリを用いたが、これらの塩類は使用に先立つて、200°で乾燥した。硝酸カルシウムおよび硝酸カドミウムは130~150°の温度で慎重に加熱することによって脱水し、ついで24時間、200°に保持した。亜硝酸ナトリウムおよび亜硝酸カリウムは200°で脱水し、ついで予備加熱した。

実験結果および考察

Cd(NO₃)₂—NaNO₃ 系混合物

Cd(NO₃)₂—NaNO₃ 系は簡単な共融混合物系として取扱われる¹⁶⁾。NaNO₃ 36当量%の組成をもち、融点135°の共融混合物について、粘度および密度の温度依存性を調べた。この混合物に対する実験結果は図1に示した。図から明らかなように、温度の逆数と粘度の対数との関係はNaNO₃ の融点付近の温度域で、直線からのずれが示される。粘度以外の性質については、同様な直線からのずれは比電気伝導の場合¹²⁾に観察されるにすぎない。

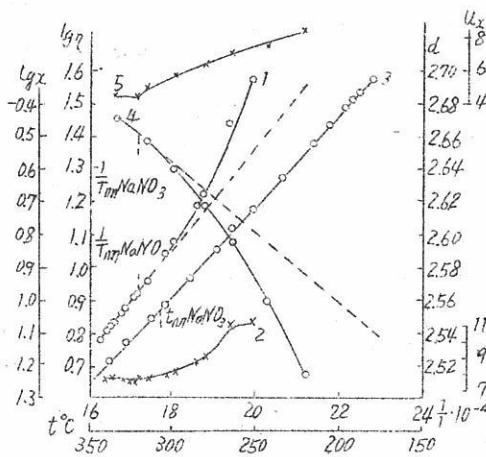


図1 共融混合物 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2-\text{NaNO}_3$ の物性と温度との関係

η —粘度(センチポイス), d —密度(g/cm^3)

χ —比電気伝導度($\text{O}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

1— $\lg \eta - \frac{1}{T}$ 関係曲線(本研究のデータ)

2—粘度の活性化エネルギー— U_η (Kcal/mol) と $1/T$ との関係曲線

3— d と t° (C) との曲線

4— $\lg \chi - \frac{1}{T}$ 関係曲線

5—電気伝導度の活性化エネルギー— U_χ (Kcal/mol) と $1/T$ との関係曲線¹²⁾

Frenkel によって計算された粘性流動および電気伝導度の活性化エネルギーと $1/T$ の関係では、同様な温度域でこれらの活性化エネルギーの数値が大きくなる方向へのずれが示される。

密度—温度関係では NaNO_3 の融点以下の温度でわずかに直線からのずれが示される。

これらの関係から、低融点成分の融点以下の温度の場合には、溶融塩共融混合物中に微視的不均一性のあらわれることが指摘される。粘度および電気伝導度の活性化エネルギーが大きくなるのはこれらの過程に参加する粒子の大きさの増加を証明するものであつて、融点附近における共融混合物の性質を取上げた Bartenev⁷⁾ の見解と一致している。

Ca (NO₃)₂ - NaNO₃ 系混合物

すでに他の研究者¹⁸⁾によつて確認されている Bergman¹⁷⁾ 実験結果に従えば、

Ca (NO₃)₂ - NaNO₃ 系混合物の特色は簡単な共融物を形成するということである。

Bergman によれば共融物は NaNO₃ 5.4.1 当量% の組成に対応し、結晶化の開始温度は 232° である。共融混合物についての実験結果は図 2-a にまとめて示した。

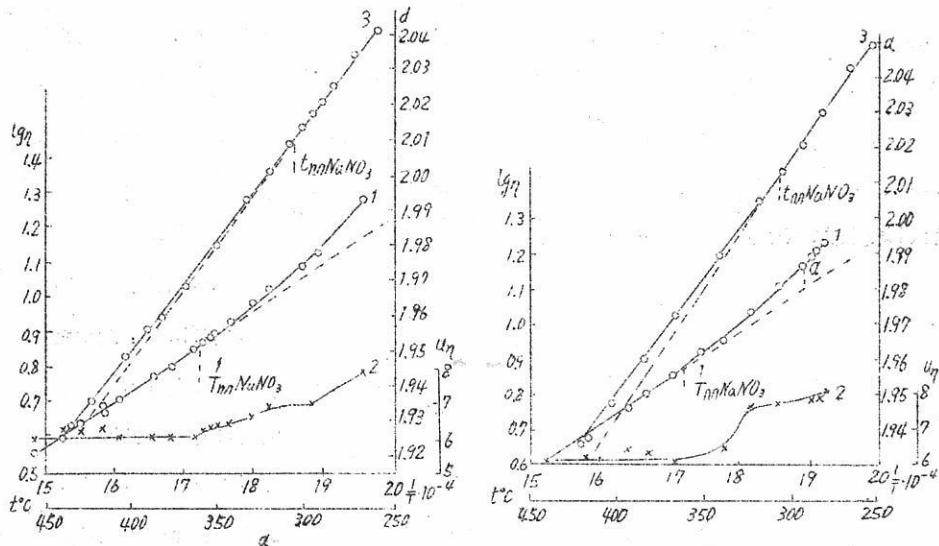


図2 混合物 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{NaNO}_3$ の物性と温度との関係

a - NaNO₃ 5.4.1 当量% の組成 (共融物)

b - NaNO₃ 5.0 当量% の組成

1 - $\log \eta - \frac{1}{T}$ 関係曲線

2 - 粘度の活性化エネルギー $U\eta$ (Kcal/mol) と $\frac{1}{T}$ との関係曲線

3 - d と $t^{\circ}\text{C}$ との関係曲線

図から明らかのように、この場合にも粘度の対数と温度の逆数との関係曲線上に NaNO_3 の融点以下の温度で直線からのずれが観察される。

粘性流動の活性化エネルギーと温度との関係においても同様に、 NaNO_3 の融点以上の温度で、活性化エネルギーの値の高くなる、側へのずれが観察される。密度と温度との関係曲線上に硝酸ソーダの融点において同じく直線からのわずかなずれが認められる。同

様な関係が共融物組成より低濃度側の混合融液 (5.0当量% NaNO₃, 図2 b) に対しまた高濃度側の混合融液 (5.7当量% NaNO₃, 図2には示されてない) 共融物より低濃度側の混合融液については、液相温度以下の温度で測定を行なつた。(図2 bにおける点a)

BaCl₂—NaCl系混合物

共融混合物の第三例として、BaCl₂—NaCl系におけるNaCl 54モル%の組成の混合融液を取り上げた。この系の融液の粘度および電気伝導度はすでに Vereshchagina および Louzina¹⁹⁾ によって測定されている。彼等の実験結果に従つてこの融液についての粘度と電気伝導度双方の対数と温度の逆数との関係、および粘度と電気伝導度双方の活性化エネルギーと温度の逆数との関係を図示した。(図3)

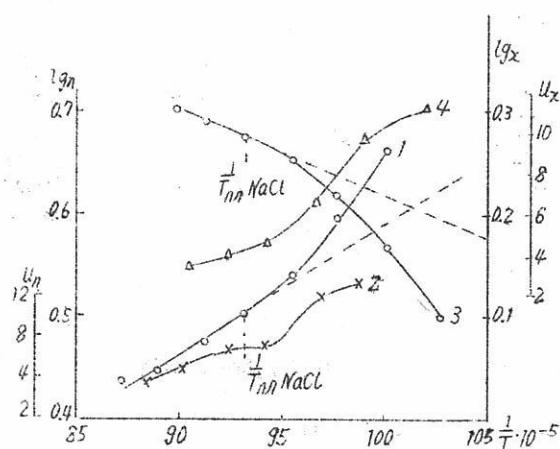


図3 NaCl 54 モル%—BaCl₂ 46 モル%の
混合物(共融物に近い組成)の物性と温度との関
係¹⁹⁾

- 1 - $\lg \eta - \frac{1}{T}$ 関係曲線
- 2 - 粘度の活性化エネルギー $U\eta$ (Kcal/mol) と $\frac{1}{T}$ との関係曲線
- 3 - $\lg \chi - \frac{1}{T}$ 関係曲線
- 4 - 電気伝導度の活性化エネルギー $U\chi$ (Kcal/mol) と $\frac{1}{T}$ との関係曲線

図から明らかなように、
この場合にも、たつた今
調べたばかりの系と温度
依存性を示す曲線の変化
の仕方という点で完全な
類似性が観察される。

NaNO₃—KNO₃系混合物

当モル組成からなるこの混合物は成分間に本質的な相互溶解性のある固溶体を形成する共融物の一例として見なすことができる。

電気伝導度の場合¹²⁾と全く同様に、粘度—温度関係曲線にも、直線からのずれが観察される。(図4)しかし、このずれは簡単な共融混合物の場合よりも、はるかに小さいのである。

NaNO₂—KNO₂系混合物

多くの研究者¹⁸⁾によつて得られた実験結果に従えば、NaNO₂とKNO₂よりなる系は一連の固溶体を連続的に形成する。BeruliおよびBergman²⁰⁾に従えば、最低溶融温度は224°であつて、NaNO₂ 65モル%の組成がこれに相当する。

この組成をもつ混合物についての粘度、密度および粘度の活性化エネルギーと温度との関係を図5に示したが、これらは正確に直線で表わされる。このようにして、溶融塩共融混合物における粘度および密度の温度依存性に関する著者のデータはこれらの混合融液の電気伝導度についての研究結果と全面的に一致するとともに、融点以下の温度で、これらの混合物にあらわれる共融体類似の構造に確証をあたえている。

なるほど、共融混合物の温度が低下するにつれて、粘性流動と電気伝導度の活性化エネルギーが増大することは化合物の生成によるものとして解釈できるようと思われる。しかし実際には、融点付近の温度では溶融過程に際しては、“化合物”の崩壊に対応するような活性化エネルギーの著しい減少が観測されなければならない筈だという理由で、このような解釈は誤りなのである¹⁰⁾。そして著者らはできるだけ融点近くに接近しようと努め、

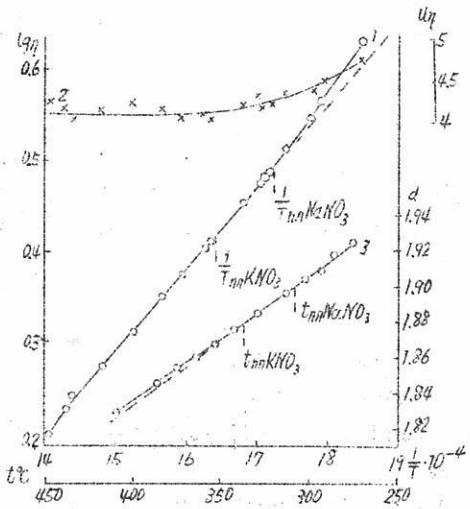


図4 共融混合物 NaNO₃—KNO₃ の物性と温度との関係

1— $\lg \eta - \frac{1}{T}$ 関係曲線

2—粘度の活性化エネルギー $U\eta$ (Kcal/mole) と $\frac{1}{T}$ との関係曲線

3— d と t° (C) との関係曲線

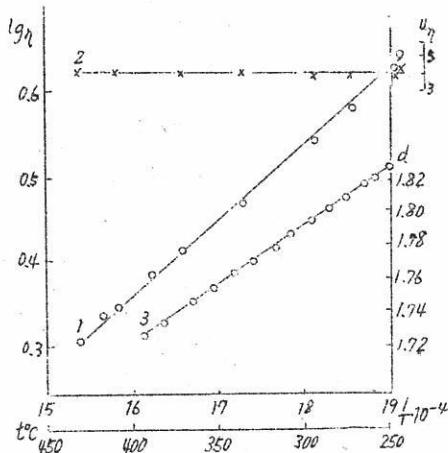


図5 NaNO_2 6モル%— KNO_2 35モル%の混合物の物性と温度との関係

- 1— $\log \eta - \frac{1}{T}$ 関係曲線
- 2—粘度の活性化エネルギー U/T (Kcal/mol) と $\frac{1}{T}$ との関係曲線
- 3—d と $t^\circ(\text{C})$ との関係曲線

ある場合には共融物に近い混合物の液相線を越えようと試みたのであるが溶融に際してのこのような活性化エネルギーの減少は、どの点験からも観測されなかつたのである(図2b, 点a)。ある一つの成分の結晶化過程はすでに開始されており、すなわち微細構造の不均一性が巨視的不均一に先立つて起つてゐるのであるが、 $\log \eta - \frac{1}{T}$ なる曲線上にも活性化エネルギーについても著しい変化は起つていないのであつて、このことは液体構造がそのまま持続されていることを示している。これに加えて一般に粘性の等温線上には極少値があらわれる。同時に一方では、粒子の大きさが次第に増大すること、関係のあるような、化合物の形成の結果として、粘性の等温線における貢のずれが生ずるのである。

固体状態において偶発的な可溶性を有する系に対しては粘液、密度および電気伝導度の温度関係において、融点にいたるまでの温度でこのような特異点は観測されないのである。このことは、液体状態における完全な分子分散状態を証明している。固体状態で部分的に相互溶解しているような成分からなる混合物では、上述したと同様な曲線上において直線から正の方向にわずかなずれがあらわれる。

最後に共融混合物では $\log \eta$ および $\log \chi$ と温度の逆数について直線的関係はあきらかに成立しないという特色をもつてゐる。

このようにして Grigorovich²⁰⁾ が行なつてゐるように、各成分の不混合領域が固体状態から液体状態に広がつてゆくものと考えることができる。

固体状態における完全不溶解性を示す場合には微視的不均一性が観察されまたこれは液体状態では相境界を有しない、ある分子種の会合または秩序性のみだれとして観察される。

融液成分である分子が完全に混り合わない間は温度の上昇と共に会合体が形成される度合はますます減少する。

同種粒子間の相互作用力が異種粒子間の相互作用力と比べて大きければ液相においても、不混合性があらわれ結局成分間相互に完全な不溶解性をもつた系が得られることになる。

共融物は二つの極限の場合（両極端）すなわち、固体状態においても液体状態においても完全に溶解性を示す場合と完全に不溶解性を示す場合との間の中間的な様式である。

共融物の固体状態における巨視的不均一性は液体状態における微視的不均一性と結びついている。

微視的不均一性は低融点成分の溶融温度において先ずあらわれ始める。これはおそらく高融点成分の溶融温度以下に冷却した場合に第二成分には会合の準備ができるないから、その成分粒子が結合して会合体となるに至らないからである。両成分が結晶化温度に達したときはじめて双方の粒子が出くわした場合に微結晶を形成しながら、結合するのである。

その数および大きさは共融物の融点にいたるまで、温度の低下とともに増大する。

結論

(1) 振動回転法によつて溶融塩共融混合物 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 - \text{NaNO}_3$ および $\text{Ca}(\text{Na}_3)_2 - \text{NaNO}_3$ の粘度を温度の関数として測定した。その際温度に対する粘度の一般的指数関係: $\eta = A \cdot e^{U\eta / RT}$ が低融点成分の結晶低温度付近ではあてはまらず、かつこの温度範囲では粘性流動の活性化エネルギーは共融物の結晶化温度に丁度関連したところで増大し始めるということが明らかにされた。

上記組成の混合物の密度—温度関係の直線的変化過程も低融成分の溶融温度においては、あてはまらない。しかしそのぞれの大きさは粘度についての場合程顕著ではない。

(2) 比較対照のために、固体状態で部分相互溶解性を有する溶融塩共融混合物 $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$ および一連の固溶体を連続的にあたえる同種混合物の $\text{NaNO}_2 - \text{KNO}_2$ の粘度の温度依恒性を調べた。

第一の混合物すなわち、 $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$ 混合物に対して $\log \eta - \frac{1}{T}$ なる関係曲線において直線からのぞれの小さいことが観察されるとしても、第二の混合物すなわち、 $\text{NaNO}_2 - \text{KNO}_2$ 混合物の場合には、正確に指数関係を満足する式に従うのである。

(3) 得られた実験結果は溶融塩共融混合物の電気伝導度および粘度の温度依存性に関する從来の研究結果と良く一致しており、これらの混合物中には、低融点成分の結晶化開始

温度において、液体状態で共融体類似の構造があらわれることを証明するのに役立つのである。

引　用　文　献

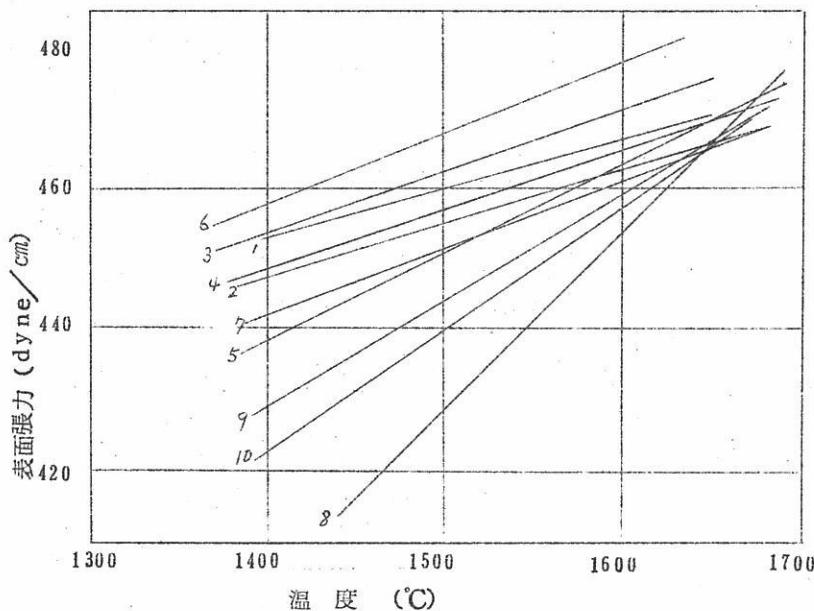
- [1] В. М. Глазов, А. А. Вертман, Е. Г. Швидковский. Изв. АН СССР. Металлургия и топливо, 3, 104 (1961). — [2] В. И. Данилов. Строение и кристаллизация жидкостей. Изд. АН УССР (1956). — [3] А. С. Лашко, А. В. Романова. Изв. АН СССР. Металлургия и топливо, 3, 135 (1961). — [4] А. А. Вертман, А. М. Самарин, А. М. Якобсон. Изв. АН СССР. Металлургия и топливо, 3, (1960). — [5] А. Р. Регель и Ф. Гайбуллаев. ЖТФ, 27, 9, 1996 (1957). — [6] О. А. Есип, И. Т. Срывалин. Изв. АН СССР. Металлургия и топливо, 6, 116 (1960). — [7] Г. М. Бартенев, Изв. АН СССР, Металлургия и топливо, 3, 138 (1961). — [8] А. Грбек, там же, 3, 120 (1961). — [9] М. И. Шахаринов, там же, 3, 118 (1961). — [10] Л. Н. Антипиин. В сб. «Физическая химия расплавленных солей и шлаков». Металлургиздат, М., 98 (1962). — [11] Б. Ф. Марков, ДАН СССР, 102, 6, 1163 (1955). — [12] Б. Ф. Марков и А. М. Тарасенко. ЖФХ, 32, 6, 1333 (1958). — [13] Г. А. Абрамов и др. Теоретические основы электрометаллургии алюминия. Металлургиздат, 99 (1953). — [14] R. Dantuma, Z. anorg. u. allg. Ch., 173, 1 (1928). — [15] И. Ф. Антипин и др. Электрохимия расплавленных солей. ОНТИ, Л.—М., 39 (1937). — [16] П. И. Проценко. ЖОХ, 22, 8, 1307 (1952). — [17] А. Г. Бергман. ДАН СССР, 38, 320 (1943). — [18] Справочник по плавке солевых систем. Изд. АН СССР, М.—Л., 1, 398 (1961). — [19] И. В. Верещагина, Н. П. Лужная. Изв. сектора физико-хим. анализа, 25, 194 (1954). — [20] С. И. Берубль и А. Г. Бергман. там же, 21, 172 (1952). — [21] В. К. Григорович, Изв. АН СССР. Металлургия и топливо, 3, 124 (1961).

Поступило в Редакцию
18 апреля 1962 г.

CaO-SiO₂-Al₂O₃系融体の性質 に関する文献集(Ⅱ)*

1. 表面張力

CaO-Al₂O₃-SiO₂系融体の表面張力に関する測定はきわめて少ないが、最近、L. R. Barrett, A. G. Thomas¹⁾は本系の種々な組成に対し最大気泡圧法によつて1350°C～約1700°Cの温度範囲において表面張力を測定した。各組成の表面張力と温度の関係を第1図に示す。



第1図 CaO-SiO₂-Al₂O₃系ガラスの表面張力と温度の関係

本系の表面張力はAl₂O₃の含有量の増加、SiO₂の含有量の減少と共に増加を示す。表面張力の温度係数は正であり、SiO₂、Al₂O₃の含有量の増加と共に増加する。温度係数が正であることは種々な硅酸塩融体において見られることであり、本系の場合も、

(抄録編集 阪大工 足立 彰、荻野和巳)

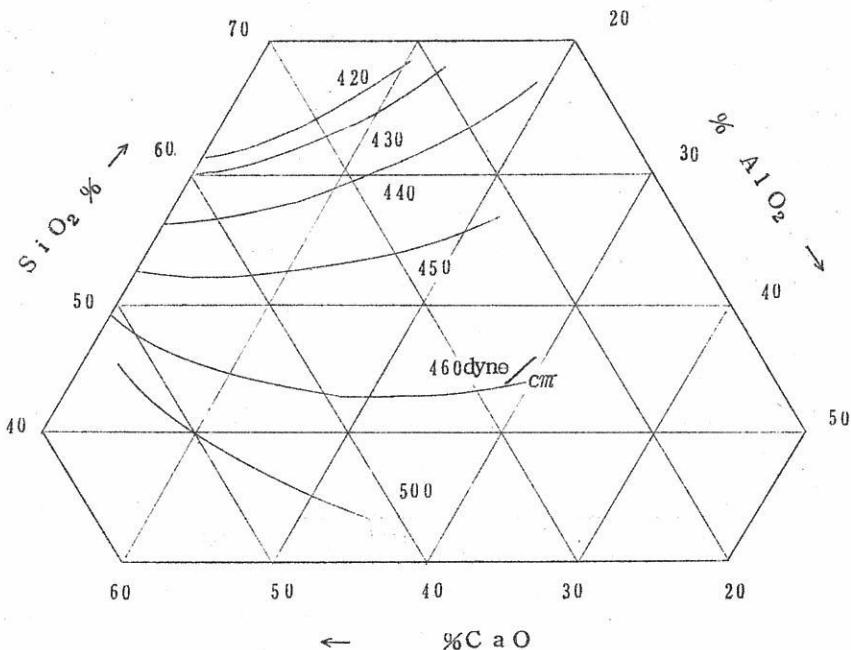
* 本文献集は溶融塩 Vol. 3 に紹介したもの以後の文献より作成した。

会合性であると考えられる。しかし同一の系における R.E.Boni, G.Derge²⁾ の結果において負の温度係数が報告されているのとは対照的である。

本系融体の表面張力に関する諸家の測定結果より等表面張力線図を引くと第2図の如くである。

スラグ組成 (wt %)

	C a O	A l ₂ O ₃	S i O ₂
1	39	19	42
2	35	10	55
3	34	30	36
4	30	25	45
5	30	10	60
6	29	40	31
7	25	20	55
8	25	10	65
9	23	15	62
10	15	20	65



第2図 CaO—SiO₂—Al₂O₃ 系における等表面張力線図 (1500°C)

L.R.Barrett, A.G.Thomas¹⁾

R.E.Boni, G.Derge²⁾, Popov³⁾

2. 界面張力

製銑過程における界面現象を理解する上には溶銑，溶融スラグの表面張力だけでなく，溶銑と溶融スラグの界面張力に関する知識が重要であるが，測定が困難であるので報告は極めて少ない。

$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系スラグと溶銑との界面張力に関しては O. A. Esin⁴⁾ が，溶融スラグ中の溶銑の形状を X 線を用いて撮影し，それより計算によつて求めているその結果を第1表に示す。

第1表 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系スラグと溶銑との界面張力

スラグ相			メタル相	温度 °C	界面張力 dynes/cm
CaO	Al_2O_3	SiO_2			
47	9	44	3.45% C, 2.21% Si	1410	635
47	14	39	0.64% Mn, 0.263% P	1420	715
47	50	3	0.105% S	1400	780
44	26	30		1460~1550	約 610
39	26	35	4.6% C, 0.4% Si	1460	600
16	26	58		1460~1550	約 550
27	26	47		1460~1550	約 580

スラグ中の SiO_2 の含有量が増加するとき，界面張力が減少する傾向がありこれは珪酸アニオンが界面活性であるためと考えられる。

最近 S. I. Pope¹ は溶銑上に滴下したスラグの形状から $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系スラグと溶銑との間の界面張力を測定している⁵⁾。その結果を第2表に示す。測定結果は少ないが，この場合は，スラグ中の SiO_2 の含有量の変化によつても，界面張力はほとんど変化がみられない。

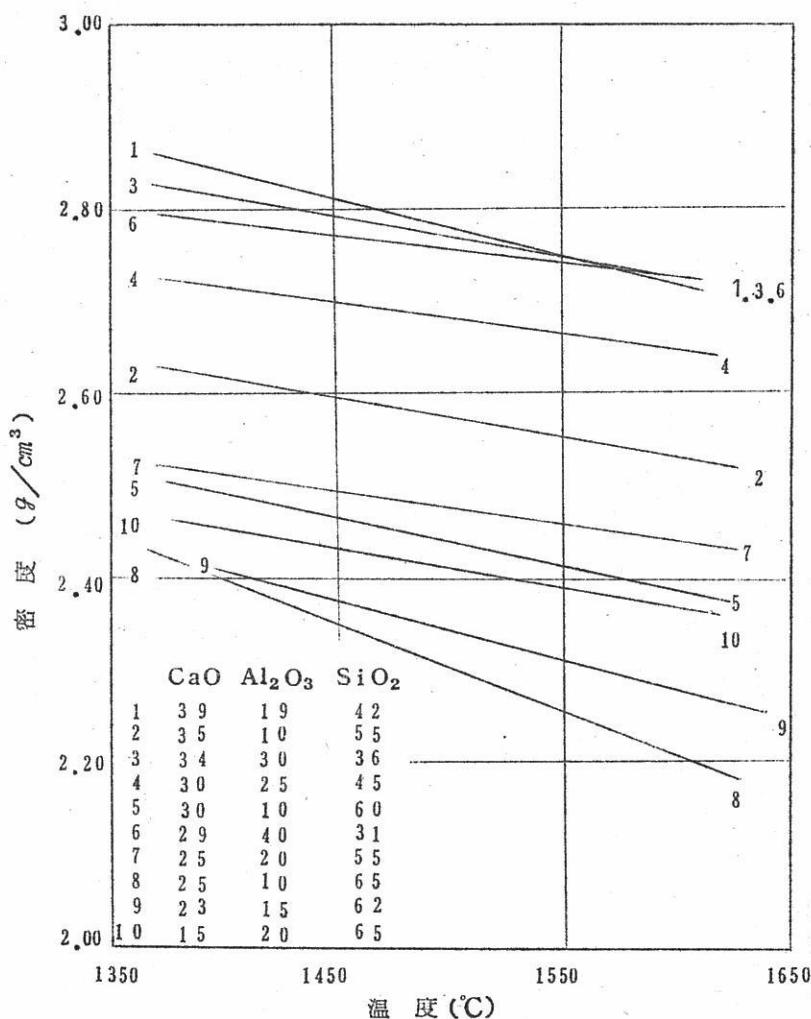
第2表 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系スラグと溶銑との界面張力

スラグ組成			メタル相	温度 °C	界面張力 dynes/cm
CaO	Al_2O_3	SiO_2	%C		
25	21	54	4.4	1540	640
45	21	34	4.3	1520	650
50	21	29	4.4	1530	650

G. Worth らも $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系と溶銑間の界面張力の測定も行つて
いるが詳細は不明である⁶⁾。

3. 密 度

$\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系の密度の測定は極めて少なくその測定も 2, 3 の組成の
ものについてのみ実施されていたが、A. G. Thomas, L. R. Barrett¹⁾ は最大
気泡圧法によつてこの系の 10 ヶの組成について $1350^{\circ}\text{C} \sim 1650^{\circ}\text{C}$ にわたつて密度の
測定を行なつた。その場合の密度と温度の関係を第 3 図に示す。

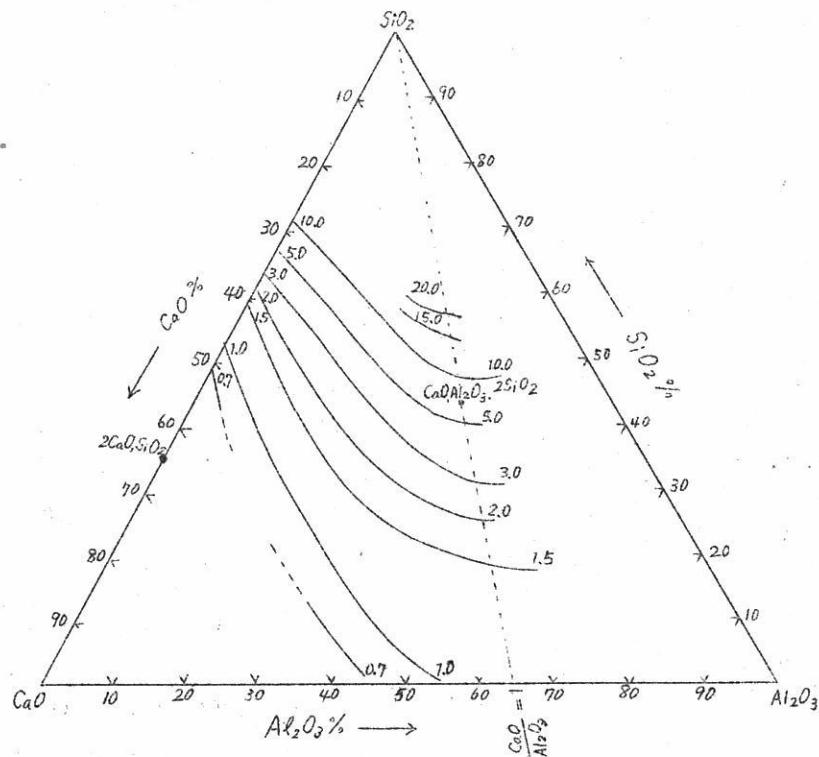


第 3 図 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系スラグ融体の密度と温度の関係

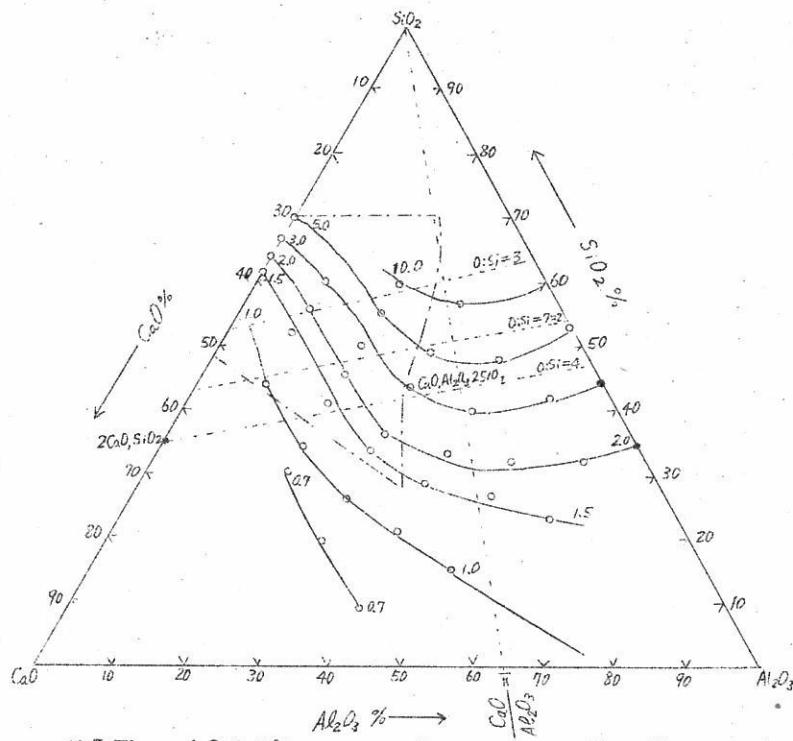
一般に密度は Al_2O_3 の含有量の増加又は SiO_2 の含有量の減少によつて増加し、温度係数は Al_2O_3 の含有量の減少又は SiO_2 含有量の増加と共に増大する。この系の膨張率は SiO_2 含有量の高いほど大きく、このような組成では複雑な陰イオン・グループを含み、温度の破壊効果への影響は大きいと考えられる。

4. 粘 性

この系の粘性に関する測定は、数多く報告されているが、最近 Kozakewitch⁷⁾ によつて、従来の測定よりかなり高温度の粘性が測定された。それによると、従来測定された組成範囲においては、測定結果に大きな違いはないが、より高温度における広い組成範囲の測定結果から（第4, 5図）から $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ (モル比) の附近で等粘性曲線にわん曲がみられる。これは、 $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ を境として Al^{3+} の配位数が変化するためと考えられる。



第4図 1800°Cにおける等粘性曲線
(単位 ポアズ)



第5図 1900°Cにおける等粘性曲線 (単位ポアズ)

5. 拡 散

本系スラグ中の拡散については、多くの報告があるが、最近R. I.を利用して種々な元素の拡散が研究されている。

a) 水 素

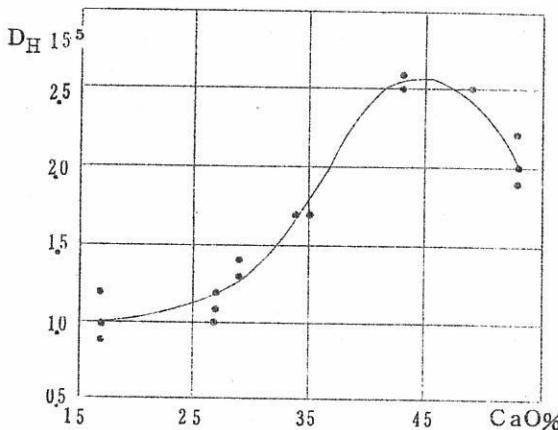
O. A. Esin⁸⁾は本系の種々な組成における水素の拡散の測定を行なつてゐるが、その1600°Cにおける拡散恒数を第3表に示す。水素の拡散係数は、同じ融体中におけるCa, Fe, P, S, の拡散係数にくらべて大きく、1600°Cにおいて $1.1 \sim 2.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ であり、スラグの塩基度(この場合、 $\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaAl}_2\text{O}_3}$)の増加と共に増大する。

スラグ組成、特にCaOの含有量とは密接な関係があり(第6図)、CaOの含有量の増大と共に急激に水素の拡散恒数は増加するが、CaO約45%以上では再び減少を示す⁹⁾。これは溶融スラグ中において水素と酸素イオン間の距離が増加するため水素の拡散の活性

化エネルギーが増加するためと考えられる。

第3表 CaO—SiO₂—Al₂O₃系融体中の水素の拡散恒数 (1600 °C)

スラグ組成			D _H · 10 ⁵ cm ² · sec ⁻¹	N _{CaO} N _{SiO₂} + N _{Al₂O₃}
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃		
35	57	8	1.7	0.61
27	57	16	1.1	0.43
22	57	21		0.34
17	57	26	1.0	0.25
29	45	26	1.3	0.51
34	39	27	1.7	0.66
43	29	28	2.5	1.01
49	23	28	2.5	1.33

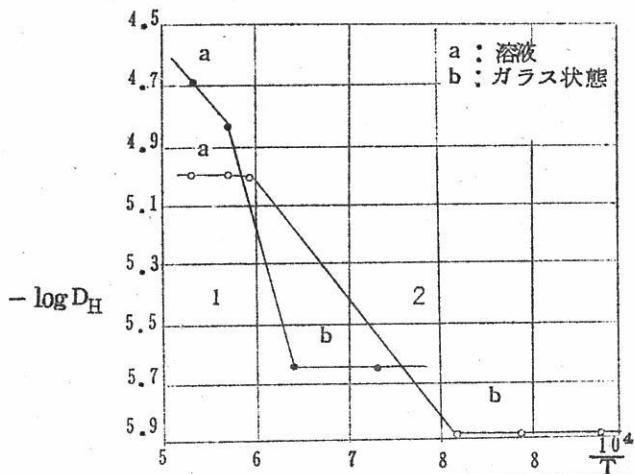


第6図 CaO—SiO₂—Al₂O₃系融体中の水素の拡散恒数とスラグ中のCaO含有量との関係 (1600 °C)

水素の拡散恒数と温度との関係は、スラグ組成によつて、明瞭な相異がみられる¹⁰⁾。塩基性、酸性スラグ融体中の拡散恒数と温度の関係を第4表に示す¹⁰⁾。さらにEsinら⁹⁾は溶融状態より固体状態にいたる広い温度範囲にわたつて水素の拡散恒数と温度の関係を測定している(第7図)。拡散恒数の温度依存性は、溶融状態では塩基性の方が酸性にくらべて大きく、

第4表 CaO—SiO₂—Al₂O₃系融体中の水素の拡散恒数と温度の関係

スラグ組成			D _H · 10 ⁵ cm ² /sec		
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	1410 °C	1500 °C	1600 °C
27.3	56.4	16.3	0.9~1.1	1.1	1.1
53.0	6.0	41.0	—	1.5	1.9~2.2



No.	スラグ組成			$D_H \cdot 10^6 (cm^2 \cdot sec^{-1})$		E (Kcal/mol)	
	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	ガラス状 (1100°C)	溶 液 (1600°C)	ガラス状	溶 液
1	53	41	6	2.3 (1100°C)	21	0	208
2	27	16	57	1.3 (950°C)	11	0	0

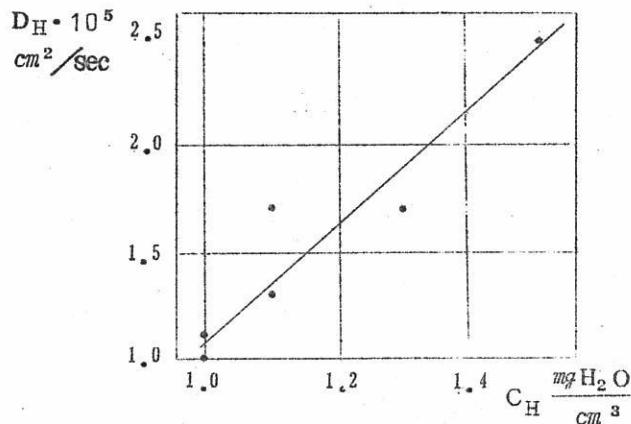
第7図 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系における水素の拡散恒数と温度の関係

固体状態では、両方とも、温度依存性は殆んどみられない。

溶融状態、固体状態における活性化エネルギーは、塩基性（溶融状態）において 20.8 Kcal/mol であるが、それ以外の状態においては 0 Kcal/mol である。

水素の拡散恒数はスラグ中の水素の溶解度とも密接な関係があり、溶解度の増加と共にほど直線的に増加する。その関係を第8図に示す。

Esinら⁹⁾は、溶融スラグ中の水素の拡散を重水素の拡散とを比較しているが、それによると水素の拡散恒数の方が重水素のそれより約 1.5 ~ 1.7 倍大きいことを明らかにしている。（第5表）これは、水素、重水素の質量の相異によるもので、その質量比の平方根より若干大きく、酸素の場合にも同様の結果が得られている。



第8図 スラグ中の水素の溶解度と拡散係数の関係 (1600°C)

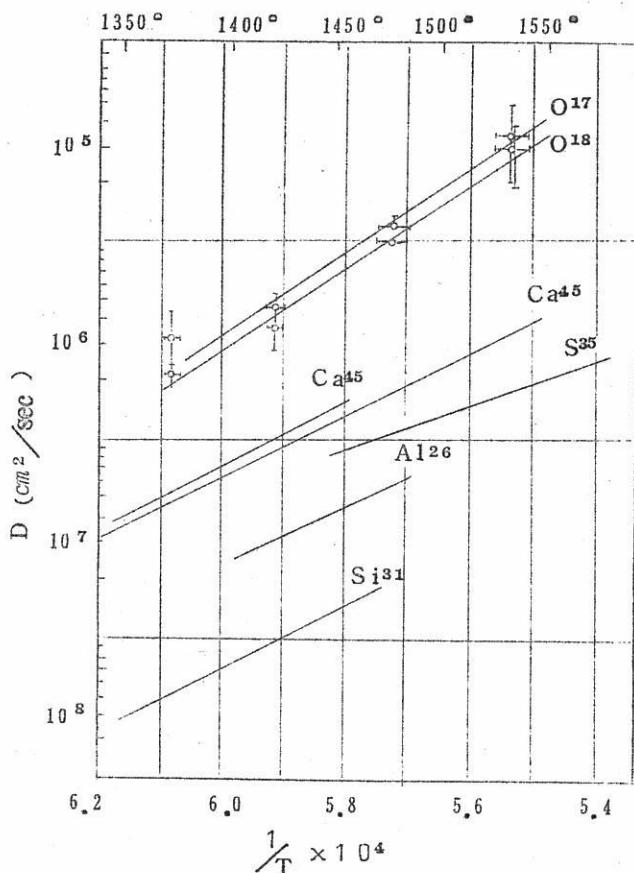
第5表 1600°Cにおけるスラグ中のH, Dの拡散係数の比較

No.	スラグの組成 (wt %)			$D_H \cdot 10^5$	$D_D \cdot 10^5$	$\frac{D_H}{D_D}$
	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	$\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$	$\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$	
1	17	26	57	0.9~1.2	0.6~0.7	1.7
2	29	26	45	1.3~1.4	0.8~1.0	1.5

b) 酸 素

P.J.Koros, T.B.King¹²⁾ は、スペクトル技術を利用して、O¹⁷O¹⁸をトレーサーとして用い毛細管法によって、CaO-SiO₂-Al₂O₃系融体CaO:40% SiO₂:40%, Al₂O₃:10%中の酸素の拡散を測定した。その結果酸素の拡散は、1500°Cにおいて約 $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ であり、従来本系融体について測定された拡散の値にくらべてはるかに大きい値を示している。その温度への関係を第9図に示す。同図には従来の測定値(Ca, S, Al, Si)を併記した。O¹⁸とO¹⁷とを比較するとO¹⁷の方がO¹⁸にくらべて若干大きく、 D_{18}/D_{17} の比は、それぞれの質量の平方根の比よりいくらか大きいと考えられる。

この系においては過去の種々な測定より陽イオンとしてはCa²⁺が主であり、酸素イオンはSi又はAlと共に陰イオンを形成していると考えられている。陰イオンを形成しているAl, Siの拡散は陽イオンCa²⁺にくらべて遅いが、陰イオンを構成していると考

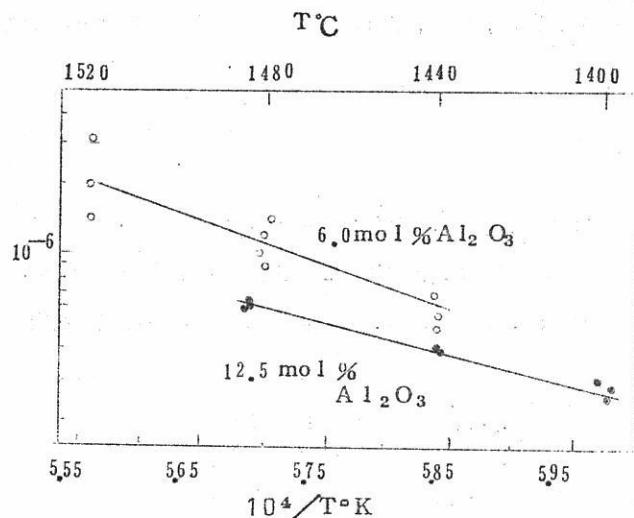


第9図 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 融体中の O , Ca , S , Al , Si の拡散恒数と温度の関係

c) Al

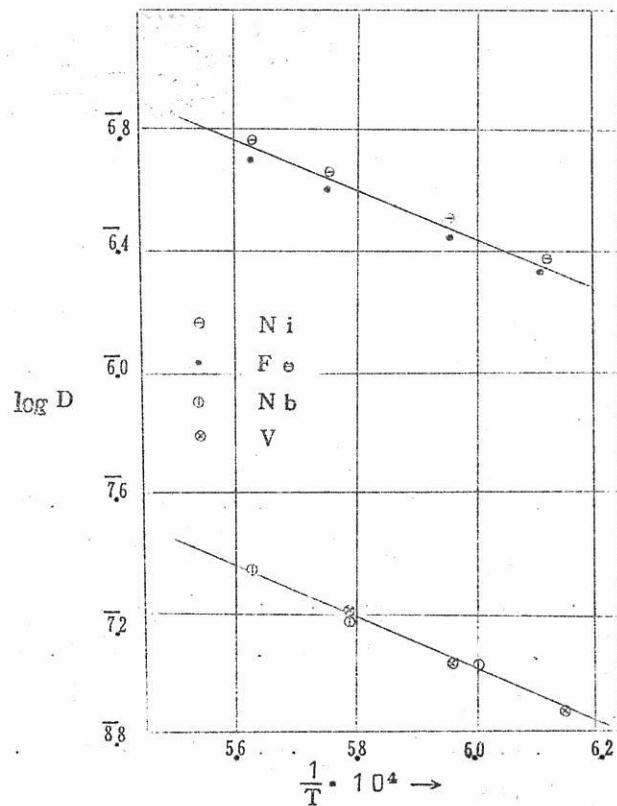
$\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系融体中の Al の拡散について J. Henderson⁶⁽¹³⁾ は Al^{26} を用い毛細管法によって測定を行なっている。その結果、この系中の Al の拡散系数は 1450°C において $4 \sim 7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ であり、すでにこの系について測定され Si よりは大きく Ca よりは小さい値を示している。この場合の拡散係数と温度の関係を第10図に示す。このように拡散係数が陽イオンとして存在する Ca にくらべて小さいのは多分アルミニン酸、アルミノ珪酸塩として陰イオンを形成していると考えられる。 Al の拡散はスラグ中の Al_2O_3 の含有量の多いほどおそらく、これは多分 Al_2O_3 を多く含む方が陰イオンの形が大きく、そのため拡散もおそいと考えられる。

えられる酸素イオンの拡散が極めて大きいことは興味ある現象である。この現象の機構については、多分近接陰イオン間における酸素イオンの交換によるものであり、又珪酸塩格子中の空孔とイオン的場所との間や、空孔相互間の酸素原子の交換も考慮せねばならないが、酸素が O^{2-} イオンとして又、陰イオンとして移動するとは考えられない。



第10図 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系スラグ融体中の Al の拡散恒数
と温度の関係

d) $\text{Ni}, \text{Fe}, \text{V}, \text{Nb}$
 $\text{O}, \text{A}, \text{Esin}^{14}$ は,
 容融スラグを電気分解する際
 陰極において還元される量よ
 り, $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2$
 O_3 系容融スラグ中における
 種々なイオンの拡散恒数を異
 つた温度において測定してい
 る。その関係を第11図に示
 す。図より Ni, Fe , は従
 来測定された, Ca の値にく
 らべて若干大きい値であるが,
 V, Nb は Ni, Fe にくら
 べてはるかに小さく, $\text{Si} (\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}-$

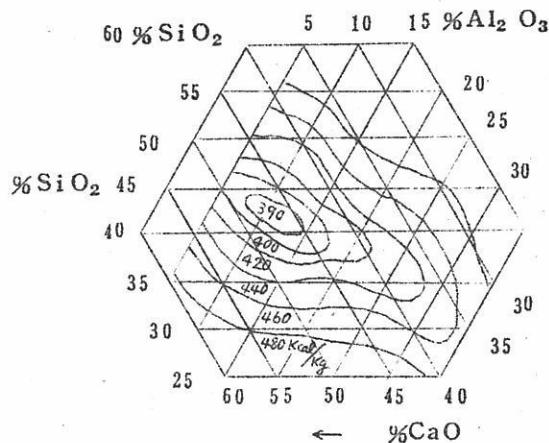


第11図 $40\% \text{CaO}, 40\% \text{SiO}_2, 20\% \text{Al}_2\text{O}_3$ 融
体中の $\text{Ni}, \text{Fe}, \text{Nb}, \text{V}$ の拡散恒数と温度の関係

り、これらのイオン、V, Nb, Si, が cation とにより anion として存在していると考えられる。

6. 热 含 量

溶融スラグの热含量は重要であるにもかかわらずその報告は少ない。CaO—SiO₂—Al₂O₃ 系における値を第12図に示す¹⁵⁾。この等熱含量曲線より明らかなように本系の热含量は CaO 42%, SiO₂ 48%, Al₂O₃ 10% 附近で最少値を有している。



第12図 CaO—Al₂O₃—SiO₂ 系スラグの热含量

文 献

- 1) L.A. Barrett and A.G. Thomas : J. Soc. Glass. Technol. 43 (1959) 179 T
- 2) R.E. Boni and G. Derge : J. Metals 8 (1956) 8.53
- 3) S.I. Popel and O.A. Esin : Zhur. Fiz. Khim. 30 (1956) 1193
- 4) S.I. Popel and O.A. Esin : Doklad. Akad. Nauk. CCCP 75 (1950) 227
- 5) S.I. Popel : Izvest. V.U.Z. Cher. Met. (1962) M2, 9

- 6) G.Worth, G.R.Pierre ; J.Metals. 14 (1962) 83
- 7) P.Kozakevitch ; Physical chemistry of process
Metallurgy Part 1, p97
- 8) O.A.Esin, et al ; Izvest V.U.Z. Cher. Met. (1962)
№10, 9
- 9) Q.A.Esin, et. al ; Izevst V.U.Z. Cher. Met. (1961)
№10, 10
- 10) O.A.Esin, et.al ; Izvest V.U.Z. Cher.Met. (1961) №4
- 11) O.A.Esin, et al ; Doklad Akad.Nauk. S.S.S.R. 136
(1961) №4, 868
- 12) P.J.Koros and T.B.King ; Trans. A.I.M.E. 224 (1962)
299
- 13) J.Henderson, L.Yang and G.Derge ; Trans. A.I.M.E.
221 (1961) 56
- 14) O.A.Esin et al ; Doklad Akad.Nauk. S.S.S.R. 136
(1961) №2, 388
- 15) V.E.Leikin and P.A.Sakaruk ; 電氣製鋼とフェロアロイ (1960)
944

溶 融 塩 委 員 會 記

ベルト一口
ゲルマニウム
シリコン
セレン

配電盤/各種自動制御機器

各種電解用

直流電源!!

整流器

良心的
豊富な
経験
技術を
誇る!!

株式会社 中央製作所

型録贈呈
誌名記入

本社工場 名古屋市瑞穂区内浜町二丁目75番地 TEL 代表(81) 3166

東京出張所 東京都港区芝浜松町四丁目2番地 TEL (431) 2177 6257

静置型 振盪型
攪拌型 基準局体検査証付

乾燥に、研究に、
滅菌に、分布度の精度を誇る
調節度、

オートクリーブ
槽内恒温槽
可搬型
堅型 側面型
あらゆる液体の攪拌には

佐竹式攪拌機



佐竹化学機械工業株式会社

本社・工場 大阪府守口市東光町2-32 電話 大阪 992-0371~9

東京支店 東京都台東区台東1丁目1番地の2 電話 東京 832-3311~5

溶融塩委員会記

第26回溶融塩委員会は5月22日(金)、23日(土)の両日京都地区において行なわれた。その詳細はつぎのごとくである。

第1日 5月22日(金)

於：大徳寺黄梅院

開会の辞

石野委員長

新入会員の紹介

- 東海電極製造(株) 本社
- 三菱原子力工業(株) 研究所
- 東工大 宗宮重行
- 金材技研 福島清太郎

研究発表討論会

MgO-Al₂O₃-SiO₂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

次亜リン酸アンモニウム(NH₄H₂PO₂)の熱分解に関する研究

(阪大工) 品川睦明 柳忠 後藤広志

アルカリ溶融塩表面張力の測定

(京大工) 渡辺信淳 大原洋治 新井美代治

特別講演

文化財と防火

京都市北消防署 署長 松浦良輔

予防係長 宇戸典之

臨時総会

- ① 委員会費値上げについての事務局案に対するアンケート集計結果について報告、午前中の実行、抄録合同委員会での協議の結果、事務局案の承認を得たことについて報告、出席者委員の讃同を得た。
- ② "溶融塩物性表"出版についての収支決算、中間報告、同書のPRおよび販売

について協力依頼

文化講演 大本山大徳寺について

新日本金属化学(株) 柳田彦次

講演後大徳寺本坊および真珠庵を見学

懇親会 於: 黄梅院

(一休鉄鉢料理)

第2日 5月23日(土)

於 日本材料学会 2階会議室

研究発表討論会

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) 西朋太・一瀬光之尉

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

欧米における新金属精錬工場および研究所を訪ねて

東工大 教授 黒田 正

昼食

工場見学 (株) 堀場製作所

第26回溶融塩委員会は若葉の映える古都京都にて開催された。第1日は大本山大徳寺塔頭“黄梅院”を会場とし、静かな雰囲気中で熱心な討論が続けられた。特別講演は豊富な話題と巧みな話術に興味裏に耳を傾け、文化財と消火について啓発されるところが多かつた。

懇親会は“一休鉄鉢料理”。寺院に於ける懇親会に相応しい料理。雰囲気と般若湯のかもす酔に愉悦しい若葉の夕を満喫した。

第2日は、日本材料科学会2階会議室にて開催。黒田正教授の特別講演は御専門の新金属精錬についての欧米視察の見聞を多くの資料とともに報告、専門的知見も披瀝され得るところ多かつた。

工場見学先の堀場製作所では岸本専務から“PHについて”的話など拝聴、丁重な案内に接し、2日間にわたる委員会を盛会裏に終了した。

終りに、本委員会開催に当り種々御高配を賜つた黄梅院、堀場製作所に謝意を表します。また委員会運営のお世話を頂いた柳田彦次、吉沢四郎両委員に心から感謝致します。

第26回溶融塩委員会出席者

学界委員	所 属	業界委員	所 属
石野俊夫	阪大工	柳田彦次	新日金属
佐野忠雄	〃	武繩主一	日本カーボン
吉沢四郎	京大工	宮尾信昭	住金溶接
渡辺信淳	〃	千田収三	古河マグネシウム
山手有	〃	瀬波正昌	住友化学
功刀雅長	〃	門田三三明	〃
森山徐一郎	〃	阿部方明	〃
有森毅	京工織大	平敏雄(代)	吳羽製鐵
林忠夫	府大工	安藤武雄	興鉄社
塩川二朗	阪大工	浜辺直彦	三菱金属
田村英雄	〃	大庭信博	住友化学生
小島林平	信州大工	横田範之	曹達学
柳(品川代)	阪大工	持田晴好	化中研
荻野(足立代)	〃	米山宏	下和電工
黒田正	東工大	小松利昭	昭工
端野朝康	京大工	磯辺達也	〃
倉知三夫	〃	小倉正士	三菱原子力
幸塚善作	〃	田中藤八郎	住重中研
西原(代)	〃		
西(代)	〃		

実行、抄録合同委員会

昭 39.5.22 10:30~12:00

於 大徳寺 黄梅院

昭和39年5月22日、第26回溶融塩委員会開催に先立ち実行、抄録合同委員会を開いた。議案その他協議事項は次のようにあつた。

1) 委員会費値上げについて

会費値上げについての事務局案を去る3月23日、全委員に発送アンケートを集計した結果について事務局より説明。

アンケート集計結果表

	業 界	学 界
発 送 数	34	40
返 答 数	21	23
値 上 げ 案	賛	17
	否	0
	その他	3*1
溶 融 塩 減 頁	可	4
	否	8
	その他	0
人件費、原稿料等増額	可	11
	否	0

* 1 値上げに賛成であるが値上げ率が大きすぎる20%位の増額可

* 2 CA抄録で減頁可能なら減頁に賛成(減頁可に賛成の方の中にも上記但し書のあるもの、6)

〔註〕返答数中値上げ案、その他に対し白紙のもの業界1、学界4、尙また溶融塩減頁または人件費等の増額に対する票数の不足は値上げ案に対しては賛、否記入あるものは該当項目に対し白紙票があつたためである。

この結果に基き会費値上げにつき慎重協議の結果 "事務局値上げ案" が可決された。

また "事務局値上げ案" 可決により原稿料謝礼、人件費等の増額も承認された。

2) 委員会運営について

上記値上げ案の承認に伴い、今後の委員会運営について協議した。

a) 委員会開催について、回数、場所については従来に準じて行なうものとし、委員会日数は2日間を原則とする。

また解説等講義を増すようとする。またパネル討論会等も隨時開催する。

b) "溶融塩" 編集について

i) 年間800頁を標準とする。

ii) CA抄録の頁数を減す … 抄録項目を30項目／号とし、3行程度に要訳する。

iii) 文献紹介欄を強化し委員のサービスに努める。

尚、文献の取上げ方については事務局で案を練る。

3) 溶融塩物性表

収支中間報告

事務局から物性表のPR及び販売に協力方を依頼

4) 委員会入会

業界 ・三菱原子力工業(株) 研究所

 ・東海電極製造(株) 本社

学界 ・東工大 宗宮重行

 ・金材技研 福島清太郎

5) 電気化学協会関西支部主催の夏季セミナーの共催依頼につき協議、承諾することを承認した。

第26回 実行抄録合同委員会

石野俊夫	(阪大工)
吉沢四郎	(京大工)
渡辺信淳	(〃)
佐野忠雄	(阪大工)
功刀雅長	(京大工)
森山徐一郎	(〃)
山手有毅	(〃)
有森毅	(京工織大)
林忠夫	(府大工)
塩川二朗	(阪大工)
小島平林	(信州大工)
柳忠平	(阪大工)
荻野和己	(〃)
端野朝康	(京大工)
倉知三夫	(〃)
柳田彦次	(新日金属)
平敏雄(代)	(吳羽製鉄)
安藤武雄	(鐵興社)
浜辺直彦	(三菱金属)
小松昭利	(昭和電工)
磯辺達也	(〃)
山下栄一	(住友化学)

事務局ニュース

- 昭39年5月15日 電気化学協会，編集委員会
- 5月21日 大徳寺黄梅院にて第26回委員会の最終打合せ（柳田，塩川両委員）
- 5月22日 } 23日 第26回溶融塩委員会開催（於京都）
- 5月26日 功刀委員に第28回委員会開催について富士製鉄（株）広畑工場へ交渉依頼
同工場承諾の由連絡
- 6月 6日 神戸製鋼所 浅田常三郎氏訪問
第27回委員会特別講演依頼
- 6月 9日 大阪共済会館にて第27回委員会開催について大要打合せ
- 6月10日 京大原子炉実験所見学を依頼，了承を得る
- 6月15日 富士製鉄（株）広畑工場 安永部長を訪問
第28回委員会開催について後援を依頼
委員会開催についてその大要を打合せ（山手，塩川両委員）
- 6月17日 第27回委員会プログラム発送

新会員紹介

業界会員

会社名 (内は委員代表名)	住所	電話	委員名	職名	自宅
東海電極製造(株) 本社 (長田武寿)	東京都港区赤坂溜池 町20番地	(581) 9291	長田武寿	生産部長	東京都中野区鷺 の宮5の361
三菱原子力工業(株) 研究所 (大井上博)	埼玉県大宮市北袋町 1丁目297番地	大宮 (4)5111 (代)	渡辺孝章	研究室長	埼玉県浦和市 大谷場1655

学界会員

氏名	所属	職名	住所	電話	自宅
福島清太郎	科学技術庁 金属材料技術研究所	湿式製鍊 研究室長	東京都目黒区 中目黒 2の300	(712) 3181	東京都北多摩郡 久留米町東久留米 公務員住宅RL-45
宗宮重行	東京工業大学 工業材料研究所	教 授	東京都目黒区 大岡山	(726) 1111 内線 563	東京都世田谷区 成城町274



特徴・用途

エ レ マ

発 热 体

抵 抗 体

ノ ズ ル

最高使用温度 1600°C

発熱容量大 (ニクロム線の10倍)

無誘導抵抗 ($5\sim100.000\Omega$)

コットレル収?

水銀整流器、充電抵抗

超硬質、耐摩耗大 [鉄物の数十倍]

サンドブラスト、ロケット

高級耐火物
ダルマイト

A [電融アルミナ質]

耐火度 SK38以上

熱間強度大、化学的強度大

炉用内張煉瓦、ソルトバス用内張

煉瓦

高級耐火物
ダイヤライト

C [炭化珪素質]

耐火度 SK40以上

耐スポーリング性大

熱伝導大 (シャモットの10倍)

マッフル炉床板

電 気 炉

エ レ マ 炉

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 ($\sim1000^{\circ}\text{C}$)

ガス霧囲気炉

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26²⁴⁶⁵, 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