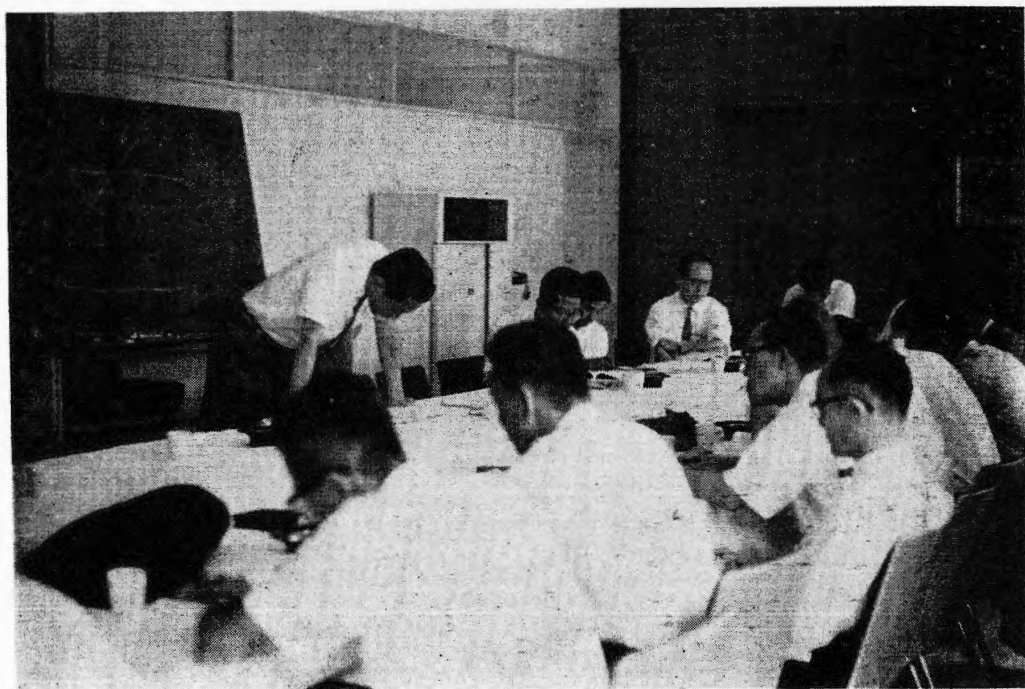
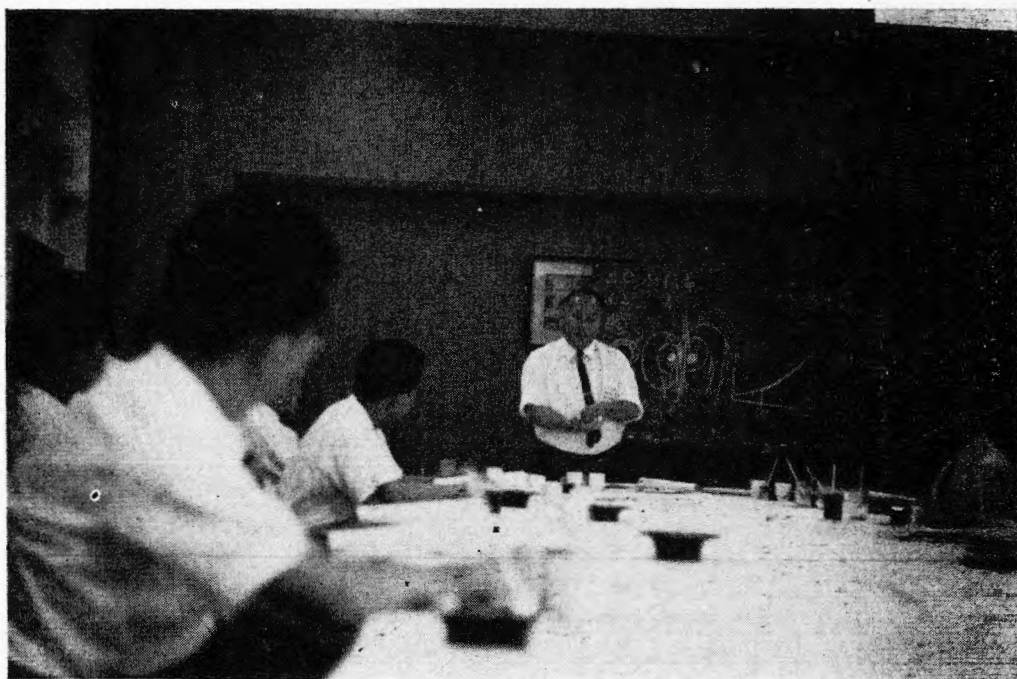
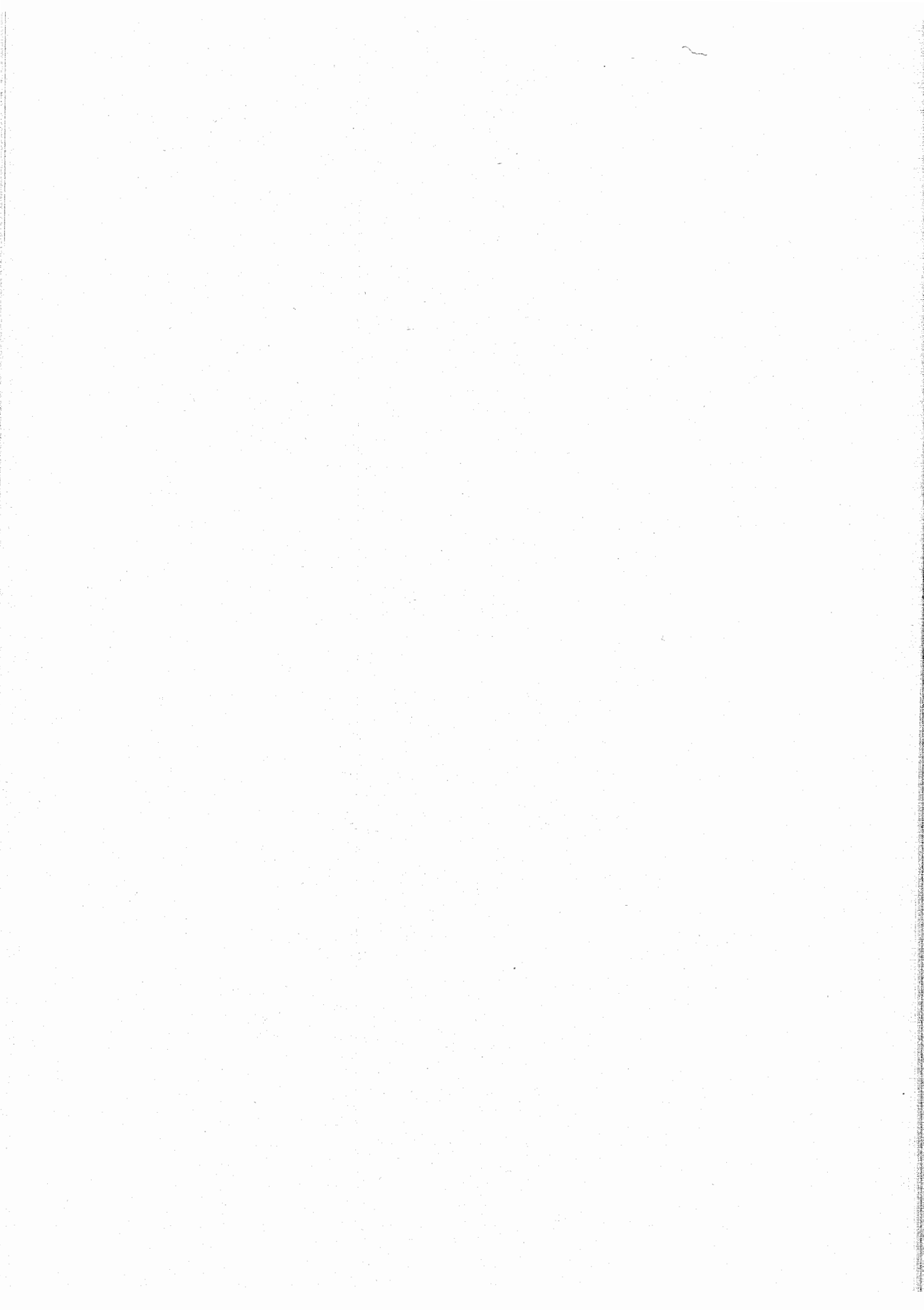


第 27 回 溶 融 塩 委 員 会

(昭和39年7月 於 大阪共済会館)



(会 場 風 景)



目 次

- Chemical Abstract 1964年 Vol.60 №8~13
までの抄録 597
- 研究報告，特別講演 649
- 文献紹介 757
- 熔融塩委員会記 775



酸化マグネシウム

(Calcined Magnesia)

高純度

1. 医薬用
2. 工業用

ゴム用
窯業用
絶縁の他

協和化学工業株式会社

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

白金・金・銀

その他貴金属一般

塊・鋳・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 ② 168・6260

第28回 溶融塩委員会プログラム

- 〔期 日〕 昭和39年11月20日(金), 21日(土)
〔会 場〕 富士製鉄株式会社 広畑製鉄所 会議室
(姫路市広畑区富士町一 Tel 姫路(06) 1111)
八方台荘(広畑健保組合, 赤穂保養所)
(赤穂市御崎)
〔申込/切日〕 昭和39年10月末日
〔参加費〕 業界 1,500円, 学界 800円

11月20日(金)

於 広畑製鉄所 会議室

開会の辞

研究発表討論会

- 12:40~13:10 HF-NH₃系電解における陽極反応,
京大工: 渡辺信淳, 石垣 功, 吉沢四郎
13:20~13:50 溶融クロム酸・重クロム酸塩電極の性質について
九大工: 坂井 渡, 清山哲郎
九大工教養: 三根剛四郎
14:00~14:30 Bi-S系融体の電氣的, 磁氣的性質について
東北大: 竹内 栄, 渡辺 治
昭電中研: 渡辺英哉
14:40~15:10 塩化物溶融塩中の白金のアノード分極特性
横浜国大: 高橋正雄, 勝山吉久

特別講演

- 15:20~16:20 輝焰について
京大工: 功刀雅長

懇親会

- 16:30 会社バス乗車 → 国鉄英賀保駅
16:55 (英賀保) → 17:27 (赤穂) → 17:55 (赤穂御崎)
18:00 八方台荘着
18:30 懇親会 宿泊

11月21日(土)

9:10 八方台荘 出発

9:49 (赤穂) → 10:25 (英賀保) → 広畑製鉄所

研究発表討論会

10:50~11:20 パナジウム酸化物より純バナジウム金属の製法について

東北大: 渡辺 治

11:30~12:00 Taの熔融塩電解

名工試: 中川一兵, 名大工: 桐原朝夫

昼 食

特別講演

13:00~14:00 キャンスーパ-について

富士製鉄(株) 広畑製鉄所 研究所: 内田 弘

工場見学

14:00~16:00 富士製鉄(株) 広畑製鉄所

17:00 国鉄姫路駅前にて解散

17:30 } 実行抄録合同委員会 (委員の方には)
19:30 } 別に案内状送
付します。

〔送金方法〕

三和銀行網島支店, 普通預金 № 1172

熔融塩委員会 塩川 二郎

(大阪市都島区東野田町9丁目
大阪大学工学部応用化学教室内 電気化学協会 熔融塩委員会)

Chemical Abstract 1964年 Vol.60

No. 8~13までの抄録

抄 録 目 次

1. 理論,物性,測定法	599
2. アルミニウム	614
3. アルカリ,アルカリ土類	618
4. Be, Ti, Zr, Hf	623
5. B, Si, Nb, Ta, V, In	628
6. RE, Th, U	631
7. ハロゲン	637
8. 耐火物,硝子,Slag	638
9. その他	644

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.

石英ガラス

石英(透明・不透明)ガラス＝特性及用途

特性；

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

用途；

熱天秤用スプリング、光学用角槽、プリズム、レンズ、窺窓用板
熱電対保護管、水銀灯、赤外線ランプ、投込ヒーター
透明石英タングステン電球、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

天然マイカー (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

1. 理論，物性，測定法

A.

⑨ 溶融塩の陽イオン交換

(C.A. 60, 8672 d)

M.Liquornik 他1名; Israel At. Energy Comm. IA-810, 13pp.
(1963)

Univalent nitrates の溶融塩と合成ゼオライト (Linde Mol. Sieve 4 A) との間の陽イオン交換について研究した。NaNO₃ または AgNO₃ の 9~10 mole/cell が吸着された。ゼオライトは NaNO₃ より AgNO₃, TlNO₃ の方を優先的に吸着する。

V₂O₅-ZnO 系の相平衡図

(C.A. 60, 8690 d)

A.J.Polland; U.S. Dept. Com., Office Tech. Sew., AD
412635, 8pp. (1963)

V₂O₅-ZnO 系の種々の組成について液-固の域について詳細な研究がなされた。この系には, ZnO·V₂O₅, 2 ZnV₂O₅ および 3 ZnV₂O₅ の溶融混合物があり, その融点はそれぞれ 665, 880 および 897°C であった。また, 23, 27, 46, 64 mole % V₂O₅ の組成の 4 つの共融物があり, それぞれ 895, 866, 645, 634°C の融点をもっていた。From U.S. Govt. Res. Rept. 38 (22), 148 (1963)

Nb₂O₅-Ta₂O₅ 系

(C.A. 60, 8692 d)

G.P.Mohanty 他2名; J. Phys. Chem. 68 (1), 208-10 (1964)

Nb₂O₅-Ta₂O₅ 系 についての equil diagram を求め, Holtzberg & Reisman (CA 55, 24186d) のそれと比較検討している。

互変 2 対塩の溶融塩の分子電導度 (C.A. 60, 8704 h)

B.F.Markov 他 1 名; Ukr.Khim.Zh.29 (12), 1250-9 (1963)
(in Russian)

電導度と組成の関係のグラフを次の各混合物について示した。

800°C: RbCl-KBr, RbBr-KCl, NaCl-KBr, KCl-NaBr, KCl-CsBr, CsCl-KBr, NaCl-CsBr, NaBr-CsCl, NaCl-AgBr, AgCl-NaBr, AgCl-KBr, KCl-AgBr,

400°C: KNO₂-NaNO₃, KNO₃-NaNO₂

420°C: KNO₃-Na₂Cr₂O₇, K₂Cr₂O₇-NaNO₃

ionic welts の電導度の正確な測定 (C.A. 60, 8706 f)

E.R.Buckle 他 1 名; J.Chem.Soc. 1964 (Feb), 667-76

溶融塩電解質の 1000°C 以上での交流法 (100kc/sec 以上の周波数) による電導度測定用 capillary cell についてのべている。

① 混合溶融塩の熱力学 (C.A. 60, 8709 g)

O.J.Kleppa 他 2 名; Acta Chem.Scand.17 (10), 2681-7 (1963)

(Na-K)Cl, (Na-K)Br, (Na-K)I の 2 成分溶融系についてのデータを表示し, 既報の (Na-K)NO₃ と比較している。

溶融 AgCl 中の Cl/C 極 (C.A. 60, 8895 g)

I.G.Murgulescu 他 2 名; Electrochim.Acta 9 (2), 219-29
(1964) (in French)

溶融 AgCl 中の Cl/C 電極に対する陽極電流密度の影響および open circuit の potential/time 曲線に対する温度の影響について研究した。

CaO-Al₂O₃-ZrO₂ 系の溶融平衡図 (C.A. 60, 8993 e)

A.S.Berezhnoi 他 1 名; Dopovidi Akad.Nauk Ukr.RSR 1963
(10), 1344-7

CaO-Al₂O₃-ZrO₂ 系について共存相の研究を行なった。2 成分化合物 CaZrO₃,

CaAl_2O_4 を経て固相に新しい化合物 $\text{Ca}_7\text{Al}_6\text{ZrO}_{18}$ が形成されることを認めた。

S-Bi 系液体の密度

(C.A. 9969 g)

Daniel Cubicciotii; J. Phys. chem. 68 (3) 537-40 (1964)

Bi-S 溶液の密度を純 Bi から 0.65 at % S にわたって温度 700~800°C で測定した。溶液のモル量は S の原子分率の直線函数とない。300°C における Bi, S の部分モル体積はそれぞれ 20.9 ml./g-atom, 13 ml./g-atom である。

$\text{MoO}_3-\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{MoO}_3-\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 溶融塩系の融解図

(C.A. 9970 f)

A.L. Grigoryan; Nauchn. Tr. Nauchn. Issled. Gornomet. Inst. Arm. SSR 1961 (2) 113-18

熱的解析法によつて電解過程の性質を解明する為に次の化合物 MoO_3 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ および系 $\text{MoO}_3-\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (1), $\text{MoO}_3-\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (2) の溶融温度を調べた。系 (1) の共晶点は 397°C で MoO_3 51%, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 49% の組成である。系 (2) については 590°C の共晶点で組成は 30% MoO_3 , 70% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ であつた。

アルカリ硝酸塩 - 硝酸銀系における AgNO_3 の活量係数

(C.A. 9976 e)

Michel Bakes 他 1 名; Compt. Rend 258 (4) 1223-5 (1964)

電池の起電力の研究によつて $\text{AgNO}_3-\text{KNO}_3$ 系は理想溶液からわずかにずれ、 $\text{AgNO}_3-\text{LiNO}_3$, $\text{AgNO}_3-\text{NaNO}_3$ 系は正則溶液として挙動することがわかつた。この研究は 200°~400°C の溶融塩において行なわれた。 $\text{AgNO}_3-\text{RbNO}_3$ については理想性からほんのわずかにずれている。

$\text{NaF}-\text{KF}-\text{ZrF}_4$ についての融解図

(C.A. 9977 f)

I.M. Sheiko 他 2 名; Ukr. Khim. Zh. 29 (19), 1259-64 (1963)

$\text{NaF}-\text{KF}-\text{ZrF}_4$ 系の状態図を示した。次の固体, ZrF_4 , 3NaF , 4ZrF_4 , 5NaF , 2ZrF_4 及び固溶体 $\text{KF}\cdot\text{ZrF}_4-7\text{NaF}\cdot 6\text{ZrF}_4$, $2\text{KF}\cdot\text{ZrF}_4$

(m.p. 757°) - $2 \text{NaF} \cdot \text{ZrF}_4$ (m.p. 675°) , $3 \text{KF} \cdot \text{ZrF}_4$ (m.p. 921°) -
 $3 \text{NaF} \cdot \text{ZrF}_4$ (m.p. 832°) を形成する。 (*)

熔融硝酸アルカリ金属塩中のメタ燐酸と臭化物の反応 (C.A. 9977 g)

I. Slama ; Collection Czech. Chem. Commur 28 (10) 2810-3

熔融 NaNO_3 - KNO_3 中のメタ燐酸塩の酸-塩基反応の平衡定数を 250~350° にわたって硝酸イオンと臭素イオンの酸化の動的的研究によつて調べた。250°C における平衡定数は 1×10^{-9} , 300°C では 2×10^{-8} であつた。メタ燐酸塩は二量体として反応する。メタ燐酸塩の酸性度は重クロム酸塩の酸性度より大きいがピロ硫酸塩よりわずかに小さい。

融解塩の熱分析曲線の変則屈折と非平衡屈折 (C.A. 9978 d)

C.E. Johnson 他2名 ; Nature 201 (4916) , 293-4 (1964)

$\text{LiH}-\text{LiCl}$ (LiCl 大) 系の熱分析的研究は最初のブレイク即ち固体 LiCl で溶液が初めて飽和されるところで不連続性が存在することを示した。この不連続性は新しい固溶相あるいは準安定相の生成を仮定することによつては説明出来ない。同様に $\text{LiH}-\text{LiCl}$ 系にみられず, $\text{LiH}-\text{NaCl}$ 系にみられる変則挙動についても説明出来ない。 (*)

UO_2-TiO_2 系の高温反応 (C.A. 10151 e)

L.M. Manojlovic 他2名 ; New Nucl. Mater. Including Non-Metal Fuels, Proc. Cont., Prague 1 245-9 (1963)

TiO_2 含有量 5~90 wt. % の UO_2-TiO_2 系圧縮固体をアルゴン雰囲気中で 1200, 1300, 1400°C で焼結させた。各焼結体の X 線回折的研究を行なつた。化合物 $\text{UO}_2 \cdot 3 \text{TiO}_2$ の生成がみられた。

熔融 $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KF}$ 中の $\text{Ni}(\text{II})$ イオンについて弗素イオンの配位

(C.A. 10181 b)

J.P. Young 他1名 ; J. Chem. Phys. 40 (3) 913-14 (1964)

LiF (4.65 mole %) - NaF (11.5 mole %) - KF (42.0 mole %) 浴中に

溶解している NiF_2 の吸収スペクトルは 525°C で $5000 - 30000 \text{ cm}^{-1}$ であることがわかった。 $\text{Ni}(\text{II})$ イオンは F^- イオン雰囲気では8面体又は準八面体結晶で、アルカリ金属の塩化物、臭化物溶融塩中ではコンプレックスを形成し四面体あるいは準立方体である。

In-InCl₃系の融解図

(C.A. 10194 h)

P.I.Fedorov 他1名; Zh.Neorgan.Khim. 9 (2) 278-80 (1964)

In 25~100 at% のIn-InCl₃系を研究した。化合物In₄Cl₇は融点 260°C 附近に位置し、In₂Cl₃は融点 323° に存在し、 $275^\circ\sim 305^\circ\text{C}$ における多様の変態を研究した。固体InCl₂の多様の変態は 190°C 、純粋なInClの融点は 225°C である。

溶融塩中のガラス照合電極と融解LiNO₃-KNO₃中の銀の電位的研究についての応用

(C.A. 10211d)

H.Ti Tien; Univ.Microfilms. (Ann.Arber Mich) No.63-6818 78

Dissertation Abstracts 24 992-3 (1963)

融解塩ポーラログラフイー用の自動滴下Bi電極

(C.A. 10216 a)

I.D.Panehenko.; Dopovid, Akad.Nauk.Ukr.RSR 1963 (10) 1358-60

慣例的に溶融塩のポーラログラフイーは固体電極を回転或いは静的電極として用いる。滴下水銀電極は最も適当なものであるが、水銀の沸点が低い為に用いることが出来ない。したがって溶融ビスマスを滴下電極に応用することが発達した。(*)

マグネシウムの電極位置間の陰極過程におよぼす硫酸の影響

(C.A. 10218 g)

N.G.Bukun 他1名; Povekhn.Yavleniya V.Met Protsesskh. Sb.Tr.Mezhvas Konf.Moscow 1961 139~46 (1963)

溶融NaCl-KCl-MgCl₂系浴に接触している溶融鉛陰極におよぼすSO₄の影響

響を700°Cにおいて研究した。電流密度 (i) と電気容量 (c) を使用電圧 (Ψ) の函数として測定した。 (*)

⑨ 900°Cにおける融解鉛，亜鉛の混合熱 (C.A. 10327 a)

D.D.Todd 他1名; Trans. AIME 230 (1) 244-6 (1964)

Zn-Pb 系の混合熱を純金属および合金の熱含量の測定によつて測定した。結果をグラフで示し，要約した方程式は $\Delta H^M = 5460 N_{Pb} N_{Zn}$ である。

液体構造の研究のためのX線回折装置 (C.A. 11398 c)

R.Kaplow 他1名; Rev.Sci.Instr. 34 (5) 579-81 (1963)

試料を水平に保持し，X線源や，検出器は試料の中心の周りを垂直面に回転できる。その間，投射と回折角が等しくなるように維持されている。結晶に対しては投射，回折ビーム，それぞれにモノクロメーターが用意されており，高温室のための十分な空間があり，検出，源とも急変化や整頓が可能である。液状Hgからの減少強度分布が $Co, K\alpha, Cr, K\alpha, Mo, K\alpha$ ，放射で測定され，Li液状 Au-Sn が420°Cで散乱する $MoK\alpha, X$ -線 が評価されている。

AgNO₃-NaNO₃ 熔融系における拡散の研究のための diaphragm cell 法の応用 (C.A. 11401 b)

M.P.Miller (Princeton Univ. Princeton, N.J.) ; Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich.) , Order No.63-4125, 105 pp.

熔融 KNO₃ , LiNO₃ 系中における ⁶Li, ²²Na, ⁴²K の拡散係数

(C.A. 11402 a)

F.Lantelme, 他1名; Compt.Rend. 258 (4), 1484-7

拡散係数Dが200~380°Cで測定された，Dの値は融体中のLiNO₃の濃度の増加によつて増大した。 D_K/D_{Li} , D_K/D_{Na} , D_{Na}/D_{Li} の比はStokes-Einstein の関係で予言されるより1に近い。この結果と融体の成分によるDの変化とは polyionic migration process に基づけられた。

溶融 NaCl-PbCl₂ 共晶溶液にとけた Ni の塩化物の熱力学

(C.A. 11432 d)

S. Ziolkiewicz 他2名; Compt. Rend. 258 (6), 1786-9 (1964)

溶融塩浴につけられた Ni 電極と Cl 参考電極間の p.d が溶質濃度 0.067 ~ 0.14 mol % の範囲で, 450 ~ 550 °C において測定された。これらの値から熱力学関数が計算された。熱力学関数の標準値からの結果の標準偏差は自由エネルギー, エントロピー, エンタルピーそれぞれについて, 5, 12, 7 % であつた。

AgCl-NaCl-PbCl₂ 系の熱力学的性質

II 種々な固相に対する成分の活量と活量係数 (C.A. 11609 d)

A.A. Nazarov 他2名; Vestn. Lenigr. Univ. 18 (16)

375 ~ 700 °C で Ag | AgCl-NaCl-PbCl₂ | Cl₂ (黒鉛) のガルバニック電池で AgCl, NaCl の活量, 活量係数の測定のために e.m.f の測定がなされた。固溶体は理想溶液から正の偏位を示し, AgCl, PbCl₂ の純塩に対してデータが示されている。AgCl (固相中の) の活量は温度に無関係。

緻密な析出物の電氣的結晶化

(C.A. 11619 c)

J. Lindau 他1名; Metallberflaeche 17 (12), 357-62 (1963)

溶融 FeCl₃-NaCl (54 mol % FeCl₃-46 mol % NaCl) や, FeCl₂-KCl-LiCl (58.3 mol % LiCl-41.7 mol % KCl) 電解液中で Fe の板状陽極を用い, 溶融 Pb (99.985 %) 陰極中への Fe の析出が試験された。最初の浴では Fe の析出物は黒く温湯に溶け, 良く粘着しないスポンジ状粉末である。第2の浴では Fe の析出物は 1 mm くらいで, 光る結晶である。緻密な析出物は FeCl₂-KCl-LiCl 電解浴中で固体の 1 cm の Fe 板上にえられた。Cu の析出物は CuCl-NaCl 混合物 (77 mole % CuCl-23 mole % NaCl) でえられ, CuCl 濃度の少ない混合物では自然結晶の温度範囲である。

陰極はいずれの場合でも樹枝状の結晶でおおわれる。緻密でない析出物がえられた。析出物へは温度の相違は影響はない。Ag の析出は, Ag, 又は Fe の固定陰極で行なわれ, Ag, Fe の回転陰極の場合は AlBr₃-AgBr 電解液からけずる装置をつけたもの又はつけないものが用いられた。A.C, D.C が用いられ, 陽極は Ag から作られ, 緻密な, 細い粒子の被覆がえられた。

1960年における溶融塩の電気化学 (C.A. 11619 d)

A.G.Morachevskii; Zh.Priklad.Khim. 34 (6) 1398~411
(1961)

液状シリカと白金との絶対，ならびに相対的熱膨脹係数 (C.A. 12672 b)

L.F.Oldfield; Glass Technol. 5 (1), 41-50 (1964)

白金に対する新しい数値が得られた。融解 SiO_2 に対する値は原料によつて異なり，熱処理でも変化する。

ScCl_3 - CsCl 系の状態図 (C.A. 12707 f)

R.Gut 他1名; J.Inorg.Nucl.Chem., 21 (3-4), 259-61 (1961)

ScCl_3 - CsCl 系の状態図を示差熱分析により調べた。

K, Zr, Bの酸化物-フッ化物系について (C.A. 12708 f)

P.A.Polishchuk; Zh.Neorgan.Khim. 9 (3), 705-8 (1964)

KF , KBF_4 , K_2ZrF_6 , B_2O_3 を含む系の融解状態図を肉眼観察および示差熱分析を用いて行なつた。

PbS - PbSe 二成分系について (C.A. 12709 g)

Dale R.Simpson; Econ.Geol. 59 (1), 150-3 (1964)

融解塩における電気二重層の研究 (C.A. 12893 h)

E.A.Ukshe, 他3名; Electrochimica Acta, 9 (4), 431-9
(1964)

アルカリ金属ハロゲン化物融液中における Pb , Cd , Sn , Al , Sb , Ag , Tl , Bi , In , Ga , Ta 液体電極および Al , Mg , Ag の固体電極について電気二重層容量の測定を行なつた。

SnCl_2 - KCl 系の電気化学的研究 (C.A. 12894 b)

A.A.Kolotii 他1名; Sb.Tr.Tsentr.Nauchn.Issled.Inst.
Chern.Met.No.34, 28-33 (1963)

$\text{Sn} | \text{SnCl}_2 | \text{アスベスト} | \text{SnCl}_2 - \text{KCl} | \text{Sn}$ の電池によりその起電力を測定した。

融解 Cu_2Cl_2 中における銅の陰極および陽極分極現象 (C.A. 12894e)

N.A.Saltykova 他1名; Tr.Inst.Elektrokhim., Akad.Nauk
SSSR, Ural'sk Filial No.4, 35-9 (1963)

Cu_2Cl_2 融解塩中におけるCuの陰・陽分極現象を交流パルス (2~4 cycle/sec)
を用いて測定した。490°で陰・陽分極とも無視できる位の大きさとなった。

融解ハロゲン化物中におけるNbの電気化学 (C.A. 12895d)

J.Dartnell; J.Less-Common Metals 6 (2), 85-93 (1964)

$\text{NaCl}-\text{KCl}$ 融解塩中におけるNbの陽極溶解および陰極過程についてしらべた。
なお, $\text{CaCl}_2-\text{NaCl}$, $\text{MgCl}_2-\text{NaCl}$, $\text{NaBr}-\text{KBr}$ 融液中における電解に
についても検討した。

融解塩ポーラログラフイー IV. $\text{LiCl}-\text{KCl}$ 中におけるZn, Mn, Cd

イオンの拡散恒数のポーラログラフ的測定 (C.A. 12896d)

I.I.Naryshkin 他1名; Zh.Prikl.Khim. 37 (1), 214-15 (1964)

$\text{LiCl}-\text{KCl}$ 中における半波電位.

Zn: -1.872, Mn: -2.287

拡散恒数 (cm^2/sec)

Zn: 1.40×10^{-5} , Mn: 2.35×10^{-5} , Cd: 1.11×10^{-5}

熔融塩電解によるCu上のBe電着の構造と状態図 (C.A. 12965h)

A.I.Anfinogenov, 他3名; Tr.Inst.Elektrokhim., Akad.
SSSR, Ural'sk Filial No.4, 55-66 (1963)

$\text{KCl}+\text{NaCl}+16\% \text{BeCl}_2$ 融解塩を用い, 710, 750, 800, 835°,
C.D. 0.004, 0.01, 0.02, 0.04 A/cm²で, 1, 2, 4, 6, 8 hr の電解に
よりBeの電着を行なった。

C.D.の増加によりCu-Be相の生成が増大した。

AgCl-Ag₂S 熔融混合物の熱力学的及び構造的特性及び電気伝導度

I. 熱力学的及び構造的特性

(C.A. 13934 a)

M.C. Bell 他1名; J. Electrochem. Soc. 111 (5), 569-75 (1964)

AgCl-Ag₂S系の全体に対して状態図と密度が調べられた。

濃淡電池 $\text{Ag} \mid \begin{matrix} \text{AgCl} (x_1) \\ \text{Ag}_2\text{S} (x_2) \end{matrix} \parallel \text{AgCl} \mid \text{Ag}_+$ の起電力がAg₂S 20モル% までについて450-700°にわたって測定された。AgClは完全に溶解し、Ag₂Sの稀薄溶液に対して理想溶液をなした。相状態図は、377°において356モル% Ag₂Sの共融混合物を示し、50モル%まで非相合の熔融化合物を示した。

540, 580, 623°におけるNaCl-KCl-CdCl₂系中の固溶体の熱力学的研究 III. 固溶体の熱力学的特性

(C.A. 13935 g)

M.M. Shuits 他1名; Vestn. Leningr. Univ. 19 (4), Ser.

Fiz. i Khim. No. 1 111-21 (1964) cf. CA 60, 87062 e

NaCl-KCl-CdCl₂系の熱力学的性質が調べられ、表示されている。系の相状態図が論じられている。16参考書

PbCl₂-KCl系のラマンスペクトル

(C.A. 14029 a)

K. Barasubrahmanyam 他1名; J. Chem. Phys. 40 (9), 2657-62 (1964)

PbCl₂, 2PbCl₂·KCl, PbCl₂·KCl, 及びPbCl₂·2KClのラマンスペクトルが、液体、固体の両状態について記録された。スペクトルと分子構造の関係が説明されている。イオン空間に対する力の常数は荷電力ポテンシャルを用いて計算される。

熔融塩の混合物と接触している平滑な白金電極の微分容量の研究

(C.A. 14115 c)

R. Pineaux; Compt. Rend. 258 (6), 1790-3 (1964)

120°における54.54% KNO₃, 18.18% NaNO₃, 及び27.28% LiNO₃の共融混合物中のPt微小電極の挙動が、135°の平衡電位で乾いたAr雰囲気において調べられた。対数周波数を用いた容量変化は150-7000サイクル/秒の間で直線的であった。

NaF-KF-LiF 共融物中の Pb イオンのポーラログラフィー

(C.A. 14124 f)

Makoto Saito 他1名; Bull. Chem. Soc. Japan 37 (2), 288-9 (1964)

NaF-KF-LiF 溶融塩浴を用いて秀れた Pb イオンのポーラログラフが得られた。この浴は NaF 115, KF 42, LiF 46.5 モル% の混合物で、弗化物としては低融点を持ち、化学反応性は純粋な Al_2O_3 を構造材として用いる程である。浸漬型の微小電極が用いられた。Pb イオンの濃度は $1.95 - 460 \text{ m.mol} / 1000 \text{ g}$ 溶融塩の範囲では限界電流に比例する。

1750° までに用いられる改良型平衡式球状粘度計 (C.A. 14134 b)

E.F. Riebling; Rev. Sci. Instr. 34 (5), 568-72 (1963)

溶けた酸化物に対して 1750° までに用いるために設計され、直線的に変化する差動式変圧器と、速度決定の記録計を含む装置によつて浮子速度の自動的定性及び定量記録が与えられる。特に 1-100 ポイズにおいて装置の効用と感度が増してある。極限值が表示してある。

1500° までに用いられる実験室用高真空炉 (C.A. 14134 g)

G.T. Poyner; Metallurgia 61, 48 (1960)

真空ポンプと共に 1500° までの温度で作動する電気加熱高真空炉について述べてある。

塩化物溶融塩中に懸濁した酸化物の塩素化の際の泡の形成について

(C.A. 14152 d)

A.I. Teterevkov; Tr. Khim.-Met. Inst., Akad. Nauk Kaz. SSR 1, 240-5 (1963)

270 メッシュの Ti スラグ粉末を加えた KCl 溶融塩に 60% の Cl_2 を含む、空気と Cl_2 の混合気体を 800° において通し、泡をたてた。 FeCl_2 , AlCl_3 の添加が表面張力を低下し、逆に CaCl_2 は表面張力を増加し、粘度も増やして泡を出来やすくした。 FeCl_2 の表面効果はその中に含まれていた、或いはそれからつくられた

FeCl_3 によるものである。気泡形成は固体粒子の含量が増すにつれて、又粒子径の減少と共に増加した。

熔融塩の熱膨脹性，表面張力，圧縮性間の関係について (C.A. 15158 e)
S.W.Mayer; J.Chem.Phys. 40 (8), 2429-30 (1964)

各種の物理的性質間の関係を剛体球径 (a) の関数として表わす方法を熔融塩に適用してみた。 a の計算値は熔融した Cs, Rb, K ハロゲン化物の場合の実験値とよく一致するが Li ハロゲン化物の場合はあまりよく一致しない。

熔融塩の熱力学的性質 (C.A. 15213 g)

Douglas G.Hill 他1名; U.S.At.Energy Comm. TID-17367,
29 pp.(1962)

熔融塩中での錯塩添加剤としての F^- の影響をしらべるために実験を行なった。最近のポラログラフ的な方法と，ポテンシオメトリック的な方法を用いている。硝酸塩，窒化物，錯酸塩，過塩素酸塩，塩化物等の多くの溶媒について試験された。

熔融混合物 $\text{NaCl} + \text{PbCl}_2$ 中の化合物の熱力学的微分的超過性質

(C.A. 15215 a)

S.Sternberg 他1名; Acad.Rep.Popular,Romine, Studii
Cercetari Chem. 11 (3-4) 315-24 (1963)

熔融混合物として $\text{PbCl}_2 + \text{NaCl}$ の研究がなされ，熱力学的超過関数を示し，それら電気化学的に求められた値と融点測定法によつて決定されたものとよく一致することを示している。その系の状態図は熱力学的研究に必要な精度で決定された。

$\text{AgCl} + \text{KCl}$ と $\text{AgCl} + \text{PbCl}_2$ 系は前に筆者らが研究し，同じような結論を得ている。凝固温度の決定は冷却曲線の方法によつて変化する。その化合物の微分的分子超過自由エネルギーを計算した。その混合物は混合エネルギーの存在することと，超過エントロピーのないことから理想的な作用から負の方に偏倚していることを示している。

溶融塩中の核磁気共鳴 I. 結晶の Chemical Shift と溶融タリウム塩 (C.A. 15320 b)

Stefan Hafner 他1名; J.Chem.Phys. 40 (10), 2891-8 (1964)

いろいろなTl 塩の結晶状態と溶融状態におけるTl 核の共鳴振動数の大きなChem. Shift について研究された。(*)

融点測定法による融体中の錯塩生成に関する研究 (C.A. 15410 f)

F.F.Grigorenko 他1名; Visn.Kiivs'k.Univ.No.4, Ser Astron., Fiz.ta Khim. No.1, 73-7 (1961)

$\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$ の共晶融体中での Cl^- との Pb^{++} と Cd^{++} の錯塩生成について融点測定法で研究した。共晶融体中における $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ と $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ の溶液の凝固曲線と NaCl の濃度との関係は明らかに錯塩 PbCl_4^{--} と CdCl_4^{--} の生成を示している。一定の共晶温度 207.5° をもつた融体を用いることによつて PbCl_2 , PbCl_4^{--} , CdCl_2 , CdCl_4^{--} の解離恒数を求め、 2.6×10^{-3} , 4.4×10^{-2} , 1.2×10^{-4} , 7.3×10^{-3} という値を得た。

起電力測定法による溶融塩混合物の熱力学的研究, $\text{NaCl}-\text{KCl}$ および $\text{NaCl}-\text{MgCl}_2$, $\text{NaCl}-\text{CeCl}_2$ 系について (C.A. 15428 b)

James J.Egan 他1名; U.S.At.Energy Comm. BNL-6589, 6pp (1962)

つぎのような電池で 820° , 1気圧なる条件で実験した。

$\text{Cl}(g), \text{C} | \text{NaCl}(l) | \text{porcelain}(\text{Na}^+) | \text{NaCl}(l), \text{KCl}(l) | \text{C}, \text{Cl}(g); \text{Cl}(g), \text{C} | \text{NaCl}(l) | \text{porcelain}(\text{Na}^+) | \text{NaCl}(l), \text{MgCl}_2(l) | \text{C}, \text{Cl}(g); \text{Cl}(g), \text{C} | \text{NaCl}(l) | \text{porcelain}(\text{Na}^+) | \text{NaCl}(l), \text{CeCl}_3(l) | \text{C}, \text{Cl}(g)$

固態の起電力測定法によつて求めた MgCl_2 , CeCl_3 , ThCl_4 , UCl_3 の生成の標準自由エネルギー (C.A. 15428 d)

J.J.Egan, 他3名; U.S.At.Energy Comm. BNL-6059, 19pp. (1962)

固態成分をもつたダニエル電池が塩化物生成の自由エネルギー研究に用いられた。代表的な電池はつぎのように表わすことができる。 $Ce, CeCl_3(S) | BaCl_2(S) | AgCl\ 20M\%$ (S), NaCl-Ag, 全体としての電池反応は $Ce + AgCl (NaCl) = CeCl_3 + Ag$ である。電池の働きにおよぼす金属-塩反応(サブハロゲン化物の生成)の影響について論議している。実験技術, 電池構成, 無水物の生成, ガルバノ電池用の反応性金属と hydroscopic な物質等について $MgCl_2, CeCl_3, UCl_3, ThCl_4$ に対して与えられ, 他のデータと比較している。

溶融塩中の酸-塩基電位差滴定 III. 指示電極としての金属/金属酸化物電極の使用と溶融した KNO_3 中での酸-塩基平衡の決定

(C.A. 15435 f)

A.M. Shams El Din 他1名; *Electrochem. Acta* 9 (5), 613-27 (1964)

350°における溶融 KNO_3 中での酸-塩基滴定, および O^{2-} 決定に対する Cu/CuO 電極の使用がなされた。電極のポテンシャルは $\log [O^{2-}]$ と直線的に変化し, その測定結果を示す曲線の勾配は, その温度で $2,303 (RT/2F)$ である。これは $Cu/CuO/O^{2-}$ なる標準ポテンシャルを決定する。 CuO 電極は溶融 KNO_3 中に N_2O_2 をもつた $K_2Cr_2O_7$ なる酸を滴定するのに用いられる。急なポテンシャル低下が平衡点で記録される。 $Cr_2O_7^{2-} + O^{2-} = 2CrO_4^{2-}$ なる反応の平衡定数は $\sim 1.8 \times 10^{12}$ と計算された。350°における溶融 KNO_3 中の標準 O_2/O^{2-} ポテンシャルが間接的に計算された。この値と O 電極で得られたポテンシオ滴定曲線でもつて, まず知られた溶融塩中の酸-塩基平衡定数が計算され, その値が示されている。

薄板状の溶融塩ボルタ電池に対する実際の標準電極 (C.A. 15435 h)

Richard E. Panzer; *Electrochem. Technol.* 2 (1-2), 10-15 (1964)

3つの型の実際の溶融塩ボルタ電池に用いられる標準電極について研究した。

(1) 金属/金属イオン-電解液-パイレックス毛細管 $Pt/Pt^{2+}-LiCl-KCl$ /パイレックス; $Ag/AgCl-LiCl-KCl$ /パイレックス; (2) 金属/金属酸化物/パイレックス毛細管, (Pt/PtO /パイレックス; Ni/NiO /パイレックス)

(3) 金属/金属酸化物 (固有の被覆だけ) ; (Pt/PtO / ; Mg/MgO)

熔融塩中の電気化学的作用 (C.A. 15438 g)

Lowell Alvin King 他1名; U.S. At. Energy Comm. IS-667, 97 pp (1963)

水溶液および熔融 LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , さらにその硝酸塩の混合物中での電気伝導度の測定に直流を使用することについて述べられている。直流電導度のデータは交流測定によつて得た値とよく一致した。

熔融電解質 (C.A. 15439 d)

Franz Matthes 他1名; Freiburger Forschungsh. B81, 95-108 (1963)

1200° までの温度に対する特別の電導度測定用の電池を Pyrolan の2重毛細管中に白金線を使用することによつて作った。(*)

Pb イオンを含んだ熔融した NaCl と KCl の混合物の中での Pb のポテンシヤル (C.A. 15439 g)

I. F. Nichkov 他2名; Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Isvetn. Met. 6 (6), 83-6 (1963)

700-850° において 0.13-50.0 wt% の PbCl_2 を含んだ NaCl と KCl の等モル混合物中における Pb の平衡ポテンシヤルに関して研究した結果 Pb^{2+} が 3% 以下の濃度においては電解液中で僅かしか反応しないということを示している。Pb 電極に比較して 1-3 wt% PbCl_2 を含んだ電解液を用いるということは得策である。

熔融塩中の金属の酸化の問題に関する基礎的研究 (C.A. 15440 a)

Michael Lorant.; Werkstoffe Korrosion 15 (2), 129-32 (1962)

O_2 の存在した状態で熔融 NaCl 中の Ag の酸化について研究した。Ag は O_2 と Na^+ イオンの両方と同時に反応し, 両方の反応とも Ag^+ イオンを生ずる。各々の反応からの寄与は O_2 圧力と金属-塩界面中への移動の速度にもとづくものである。

電磁振動粘度計

(C.A. 15445 f)

S.V.Shtengel'meier; Zavodsk. Lab. 30 (2), 238-9 (1964)

この装置は、研究室で組立てることができ、振動装置を垂直に振動されるようになっていいる。共振用装置を回転し、その振動に対する最大振動を与えることによつて粘性を測定する。その液体が粘性大なる場合はよりバランスの悪いミリボルトメーターのふれの小さいものを用いた。より感度のよい装置は簡単な部品から作ることができる。

2. アルミニウム

A

NaF - AlF₃ - Al₂O₃ 融体中のAlの損失 (C.A. 11619 g)

A.A.Revazyan.; Nauch.Tr.Nanchn.-Issled. Gornomet. Inst., Sov.Nar.Khoz.Azn, SSR, 1962 (3), 293~300

実験は1035℃において、NaF : AlF₃ = 1.07 ~ 5.00, Al₂O₃ = 0.20% で行なわれた。Al₂O₃の損失はNaF : AlF₃の比の減少とAl₂O₃の含有量の増加で減少する。これはNaのdischargeの妨害Al³⁺イオンの増加で説明される。

Alの損失は、cryolite比とAl₂O₃に依存する。

陽極-クリオライト-アルミナ融体境界における表面現象

(C.A. 11619 h)

Yu.P.Nesterov 他2名; Poverkhn. Vavleniya v Met.

Prostsessakh, Sb.Tr.Mezhvuz.Konf.Moscow 1961, 134-8

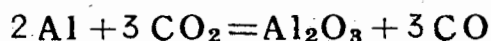
融体中の黒鉛電極の安定性が分極した黒鉛電極-融体間の界面張力より研究された。

(*)

工業電解における Al の損失の測定 (C.A. 12895 h)

A.A.Revazyan 他2名; Nauchn.Tr.Nauchn-Issled.Gorno-Met. Inst., Arm. SSR 1961 (2), 89-102

工業電解 (アルミニウム製錬) において陰極に析出した Al が融液によつて一部酸化されるので, その損失を



により, CO_2 の反応により求めた。

Al 製造における重要な系の物理化学的分析

IX. 氷晶石, $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{NaCl}$ の電気伝導度

(C.A. 13923 f)

K.Matiasovsky 他2名; Chem.Zvesti. 17, 839-47 (1963)

永晶石, $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3$ 及び $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{NaCl}$ の比電導度が特製の炉で測定された。1回の測定は30秒を要し, 測定には交流5KC/sec, 0.1 amp が最大誤差±1%で用いられた。 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3$ の比電導度は Al_2O_3 の濃度増加と共に減少し, NaCl を添加すると $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{NaCl}$ の比電導度は増加し, この現象は低濃度領域で顕著であつた。

$\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{NaCl}$ 系の熔融物の密度

(C.A. 13933 h)

K.Matiasovsky 他2名; Chem.Zvesti. 17, 848-51 (1963)

$\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3$ の密度に対する, 添加混合物 NaCl と AlF_3 の影響が同時に調べられた。 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{NaCl}$ 系に対して, 1000° における熔融物の密度の状態図が作成された。添加混合物は共に永晶石熔融物の密度を下する。

$\text{Na}_6\text{F}_6-\text{Al}_2\text{F}_6-\text{Na}_6\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 相互系の Na_6F_6 の多い範囲での相平衡

(C.A. 15201 h)

Pervy A.Foster, Jr.; J.Chem.Eng.Data 9 (2), 200-3 (1964)

$\text{Na}_6\text{F}_6-\text{Al}_2\text{F}_6-\text{Na}_6\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 相互系の Na_6F_6 の多い範囲での不変点およ

び一変系の線の部分は焼入した試料の中性子およびX線回折測定によつて決定された。
2つの偏晶反応点と1つの共晶が決定された。

アルミニウム電解における陽極ガスに対する電流効率の決定

(C.A. 15440 d)

P.S.Saakyan ; Tsvetn.Metal. 36 (12) , 38 - 44 (1963)

陽極ガスを集め、その体積と組成 (COとCO₂) を決定し、これらのデータから電流効率が計算される装置を作つた。それで測定される電流効率の誤差は平均0.317で最高0.46%である。陽極ガス中のCO₂含有量は55.2と74.0%の間に変動する。

MgF₂ と NaCl を添加した場合の工業用アルミニウム浴中の電解液の電気伝導度

(C.A. 15440 e)

S.V.Tararin 他1名 ; Izv.Vysshikh Uchebn.Zavedenii ,
Tsvetn.Met. 6 (6) , 87 - 91 (1963)

3 - 5% MgF₂ を含んだ工業用電解液に ≤ 5% NaCl を添加することは電解操作の温度を減少させ、同時に電導度を上昇する (~3%)。電解液の電導度の変化の速度は10°の温度上昇当り8 - 10%である。

アルミニウム電解における経済的な電流密度の決定 (C.A. 15440 f)

Zoltan Horvath 他1名 ; Freiburger Forschungh B89, 62pp
(1963)

電解費用の単位当りのnet は電流密度と電力消費量にもとづいて計算される。操業条件に対してつぎのように計算された。電極間隔=A, 経済的な電流密度=B, 直接電流エネルギー消費量=C, 垂直電流供給の場合はA=4 cm, B=0.75 Amp/cc では C=167 KW·hr/kg であり, 水平電流供給の場合はA=4 cm, B=0.945 amp/cc の時 C=160 KW·hr/kg であり, A=5 cm, B=0.86 amp/cc の場合は C=157 KW·hr/kg である。

アルミニウム浴中の電解浴温度におよぼす自動制御の影響

(C.A. 15440 g)

A.A.Vol'berg 他1名; *Izv.Vyssshikh Uchebn.Zavedeni i*,
Tsvetn.Met. 6 (6), 92-5 (1963)

自動的な調節計を用いない時の電解液の温度上昇は使用する場合よりも2.5だけ速い。というのは電解液中のe.m.fとオーム抵抗が増加することによつて生ずる余分の熱のためである。

アルミニウム工場のガス状塩素を除去するための有効なスクラバー

(C.A. 15457 f)

W.E.Race 他1名; *J.Inst.Metals.* 92 (7), 205-7 (1964)

装置の図面を示している。ガラスファイバー化合物でコートされた鋼が、この目的に対する腐蝕により耐久性をもつ。

B

Alの電解ガス中のHFの回収

(C.A. 60,8927 c P)

Japan Light Metal Co.,Ltd.; *Japan.* 8304 ('63), June
7, *Appl.* Jan. 25, 1961; 2 pp

電解ガスを Na_2CO_3 soln. (pH 8.5) で洗滌し NaF 10.09, NaHCO_3 3.12, Na_2CO_3 62 g/l の組成の溶液を得る。この100lを NaAlO_2 580 gでpH 10.3に調節して沈殿を生成せしめる。この沈殿をロ別後 500° で焼き, 770 gの Na_3AlF_6 を得る。 Na_3AlF_6 の組成は SiO_2 0.57, Fe_2O_3 0.21, Al 14.22, F 49.98%であつた。

Alの電解ガス中のHFの回収

(C.A. 60,8927 d P)

Japan Light Metal Co.Ltd; *Japan.* 8305 ('63), June 7,
Appl. Feb. 3, 1961; 3 pp

電解ガスを洗滌装置を通じアルカリ溶液で洗浄し, NaF 溶液と NaHCO_3 を得る。

NaF 溶液に NaAlO_2 を加え, これに NaHCO_3 溶液を添加して Na_3AlF_6 を得る。
母液は洗滌用に再使用する。

アルミナの製造

(C.A. 60, 8928 bP)

Dow Chemical Co.; Fr. 1,342,576 (Cl. C01 f), Nov. 8, 1963,
Appl. Dec. 8, 1962; 9pp.

ボーキサイトまたは他の Al 含有鉱石の鉱漿を高温で強アルカリ, 例えば NaOH
で処理してアルミナを製造する。反応生成物は分子量 $> 500,000$ の抽出剤を含む水
で処理し, 微細な固形不純物を除去する。抽出剤は $0.05 \sim 1.5 \text{ g/kg of Alumi-}$
 niferrous ore 使用する。

3. アルカリ, アルカリ土類

A

溶融 Li の $600 \sim 1550^\circ\text{F}$ における熱伝導度 (C.A. 60, 8655 e)

J.W.Cooke; U.S.At.Energy Comm. ORNL-3390, 151pp (1964)

溶融 Li の熱伝導度を comparative axial-heat-flow app を用い
て測定した。 $600 \sim 1550^\circ\text{F}$ の間で 2.2% の範囲で次式によつて測定結果を示すこと
ができる。

$$k (\text{B.t.u./hr.ft.}^\circ\text{F}) = 19.76 \{ 1 + 5.01 \times 10^{-4} t (^\circ\text{F}) \}$$

アルカリ水酸化物の溶融塩中における変態と平衡 V. NaOH-H₂O,

KOH-H₂O 系における飽和溶液の蒸気圧曲線 (C.A. 60, 8690 e)

Hermann Lux 他 1 名; Z.Anorg.Allgem.Chem. 326 (1-2), 25-
30 (1963); cf. CA 56, 15111 f.

NaOH, KOH 溶液が固相と平衡状態にあるときの温度を "hanging fusions"

(CA 50, 15308 f)法によつて H_2O の分圧の函数として求めた。 $NaOH-H_2O$ 系では最高蒸気圧は $\alpha-NaOH$ と平衡時の $270^\circ C$, ~ 580 mmHg であつた。
 $KOH-H_2O$ 系でのそれは $KOH \cdot H_2O$ と平衡時の $130^\circ C$, 72 mmHg であつた。

$Cs, Sr \parallel NO_2, NO_3$ 系における融点の関係 (C.A. 60, 8692 c)

P.I. Protsenko 他1名; *Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Khim. i Khim. Tekhnol.* 6 (5), 707-11 (1963)

$CsNO_3-CsNO_2-Sr(NO_3)_2-Sr(NO_2)_2$ 系4成分溶融塩の100以上の組成について融点を測定した。また 4-component diagram を求めた。

$LiNO_3-NaNO_3, LiNO_3-KNO_3$ 2成分系溶融塩の電導度および密度
(C.A. 60, 8707 c)

N.P. Popovskaya 他2名; *Fiz-Khim. Analiz Solevykh Sistem (Rostov-von-Don: Rostovsk. Univ) Sb.* 1962, 118-22; cf. CA 28, 8008 g

$LiNO_3-NaNO_3$ 系 ($240 \sim 340^\circ C$) および $LiNO_3-KNO_3$ 系 ($180 \sim 340^\circ C$) の2成分溶融塩の比電導度および密度を求め、これらの値を基として分子容および分子電導度を算出した。

金属ナトリウムの製造に関する電解液 (C.A. 10218 f)

S.V. Vasilev 他1名; *Khim. v shkole* 1962 (6) 65-6

$NaCl$ 19.5 g, $CaCl_2$ 47.1 g, $BaCl_2$ 33.4g の混合物は磁製皿でブンゼン炎によつて融解され、金属ナトリウムは陽極に炭素、陰極に鉄を用いて5-7アンペアの電流で電解を行ない約1-2分で得られる。

融体中におけるアルカリ金属の塩の間における弗化物と臭化物の交換
(C.A. 11423 c)

N.N. Volkov; *Lekarstv, Syr'evye Resursy Irkutskoi Obl., Irkutsk, Sb.* 1961 (3), 216-32.

$Li, Rb \parallel F, Br$ 系の溶融状態図の研究が visual polythermic 法で行

なわれた。作られた状態図は、従来の研究と比較された。交換反応の Q の値は計算され、熔融状態図と結晶の polytherm がプロットされた。弗化物と臭化物の交換において、 Q の値が 11 Kcal/equin より大きい系は簡単な特性をもっている。一方 Q が 10 Kcal/equin より大きいものは成層帯を有している。

$\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{NaCl}$ 系における溶質分布. I. アルカリ金属
(C.A. 11427 e)

M.H. Rowell; U.S. Dept. Com., Office Tech. Serv., AD,
287,903, 20 pp (1962)

$\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{NaCl}$ 系の広い成分範囲において 830°C で不混合液体相間の Cs , Rb の微量の分布が ^{137}Cs , ^{86}Rb を用いて研究された。相平衡データと溶質の分布係数がえられた。この溶質の分布は2つの結合相の成分の関数である。 Na_2O が少くないときには、ホ-化物/塩の分布係数は $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{Na}$ である。 Na_2O が多いときは、順は逆になる。 Ca のような溶質はアルカリ金属よりも成分による分布係数の変化が大きい。溶質分布の説明はホ-酸 Network 構造変化と、それらの中にあるイオン交換の形成によるものである。

$\text{MNO}_2-\text{MNO}_3$ ($\text{M}: \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb} (\text{s})$) 二元系融体の電気伝導度
(C.A. 11429 e)

P.I. Protsenko 他3名; Doklady Akad. Nauk. SSSR. 154 (5)
1171~4 (1964)

$\text{MNO}_2-\text{MNO}_3$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 融体の電気伝導度 (x) 等温, 絶対温度との関係, 温度係数と活性化エネルギーが測定された。等温 (x) は, MNO_3 から MNO_2 にわたって直線であり, Li 塩については例外である。

Frenkel によれば理想混合体で伝導はカチオンのみによる。(*)

熔融塩中にとけた金属の電気伝導度 (C.A. 11431 a)

E.G. Wilson.; Phys. Rev. Letters 10 (10) 432-4 (1963)

760°C で KBr に 700°C で KI にとけた K の電気抵抗が次の仮定で計算された。

(1) K の殻外電子は系の伝導電子となる。

(2) エレクトロンは単振動で $K_1^+ Br_2^- I^-$ の擬電圧によつて広がる。

(3) エレクトロンの拡がりには1次の時間に関する動揺理論で記述される。

理論値と実験値とはよく一致した。

溶融塩中の反応 X 溶融塩中の硫化物の反応 (C.A. 11599 b)

M.W.Sundermeyer; Ber. 97 (2) 620-1 (1964)

LiCl, KCl, K_2S の共晶混合物で $380 \sim 400^\circ C$ で処理されたとき $COCl_2$ は COS を作る。同様の条件の下で Me_3SiCl は $(Me_3Si)_2S$ になる。COS と $(Me_3Si)_2S$ は高温では S を含んだ生成物に分解する。

Li と Sr の硝酸塩と亜硝酸塩の互変系 (C.A. 13925 b)

G.K.Shurdumov; Materialy 4 oi- (Chetvertoi) Nauchn.

Konf. Aspirantov Sb. 1962, 87-90

系の液相線は, Li と Sr の硝酸塩及び亜硝酸塩の固溶体の結晶構造を反映している。Li と Sr の亜硝酸塩は共融混合物をつくる。系には融点 181° を持つ転移点がある。

LiH-Liハロゲン化物系 (C.A. 13925 b)

Paul Ehrlich 他1名; Naturwissenschaften 51 (6), 135 (1964)

LiH-LiCl 系及び LiH-LiBr 系が示差熱分析により研究された。LiH-LiCl と LiH-LiBr は液体状態において完全に容解するが, 固体状態においては溶解していなかつた。共融混合物は $450^\circ C$ において, 68 モル% の LiCl を, $400^\circ C$ で 71 モル% の LiBr が検出された。

溶融アルカリ金属硝酸塩系の比電導と密度の測定 (C.A. 13933 h)

P.C.Papaionnor; Univ. Microfilms, Order No. 64-1129, 168 pp Dessertator Abstr. 24, 2715-16 (1964)

Na と Cd の塩化物と臭化物からなる系について (C.A. 15197 d)

I.I. Il'yasov 他1名; Zh. Neorgan. Khim. 9 (4), 949-51 (1964)

Na, Cd||Cl, Br の相互系が visual polythermal 法によつて研究された。相互系の結晶表面とその投影は分解化合物 $2NaCl, CdCl_2$ の長い狭い範囲の存在が示され, それは 37.4° と 42% 臭化物で分けられている。これは同じような組成の Na と Cd の臭化物が存在しないことを示している。

溶融 AgCl 中の電極作用

(C.A. 15438 e)

Robert Adolph Prokop; Univ. Microfilms, (Ann Arbor, Mich),
Order No. 64-505, 136 pp. Dissertation Abst, 24, 2716 (1964)

塩化マグネシウム電解におよぼす不純物としての Mn の影響

(C.A. 15440 b)

N.A. Frantas' ev; Zh. Prikl. Khim. 37 (2), 361-6 (1964)

Mn を含まない $MgCl_2$ の 720° で 1 hr の電解において、陽極は電流効果 η が 85-90% で、Mg の層で被覆される。 $MnCl_2$ の型で 0.4-0.5% と 0.1% の Mn を加えるとそれぞれ $\eta = 8-20$ と 60-70% に減少し、0.01% Mn では η に影響をおよぼさない。すべての実験で生ずるすす黒い残渣は電解液中の Mn^{++} の量とともに減少する。大量の Mg の粒ガスライム中に存在している。 (*)

B

Lepidolite から Li の抽出

(C.A. 60, 8926 c P)

Compagnie Saint Gobain; Fr. Addn. 81,828, (Cl. C22b),
Nov. 15, 1963, Appl. June 26, 1962; 8 pp. Addn. to Fr. 1,256,646
(CA 56, 8372 g)

lepidolite を硫酸の薄層で処理する。反応は平板な容器で水蒸気を含む加温雰囲気で行ない、バッチ式、連続式何れも可能である。反応後の固形物を粉碎し、水で抽出する。抽出液に $CaCO_3$ を加え、 Li_2CO_3 として抽出する。残渣は副産物の回収を行なう。

アルカリ金属酸化物

(C.A. 60, 8927 g P)

Joshua Szechtman; U.S. 3,119,664 (Cl. 23-184), Jan. 28, 1964,
Appl. Mar. 8, 1961; 7 pp

NaCl (または KCl) の溶融塩を溶融 Pb 陰極を用いて $810-830^\circ C$ で電解し、Pb-Na 合金を得る。 $890^\circ C$ 以上に温度を上げて Na の 25-50% を蒸発させ、酸化域で計算量の空気で酸化させ希望の酸化物を製造する。装置の詳細がのべられている。

カルシウムカーバイドの製造

(C.A. 60, 8931 a P)

Elektrokemisk A/S.; Fr. 1,342,217 (Cl. C01b), Nov. 8, 1963;
Appl. Sept. 22, 1962; 8 pp

石灰石と $Ca(OH)_2$ を密閉式電融炉で $800^\circ C$, O_2 を含まぬ燃焼ガスを通じながら反応させ CaC_2 を製造する。

4. Be, Ti, Zr, Hf

A.

融解 KBF_4 中の ZrO_2 の挙動 (C.A. 10174 c)

P.A. Plishuk; Zh. Neorgan. Khim. 9 (1) 147-51 (1964)

湿った空気に接触している ZrO_2 の $\text{K}_2\text{ZrF}_6 + \text{KCl}$, $\text{K}_2\text{ZrF}_6 + \text{KF}$, KF 中における溶解度は 900°C , 90分でわずか0.08%である。しかし KBF_4 や K_2TiF_6 中では 800°C 60分でそれぞれ25%, 5%である。

融解 KBF_4 中での ZrO_2 の溶解過程を発生ガスの組成によつて研究した。*

溶融塩化物の電解によるTiの陰極析出形式 (C.A. 10207 f)

R.F. Markov 他1名; Ukr. Khim. Zh. 29 1155-7 (1963)

TiCl_3 は陰極の鋼管に気密的に電着する。析出は $850^\circ\sim 1000^\circ\text{C}$ の NaCl 電解浴にチタン塩化物を加えることによつて行う。Tiの析出量は 850°C で45~8 wt%であつた。(*)

溶融弗化物-塩化物混合浴における TiO_2 からTiの電解精製

(C.A. 10219 a)

N.A. Baitenev 他2名; Izv. Akad. Nauk Kaz. SSSR. Ser. Tekhn. i Khim. Nauk 1913 (1) 63~9

(62% K_2TiF_6 - 38% NaCl)と TiO_2 3%の混合溶融塩浴からのTiの電解精製を示した。W, Niを陰極に用い, 電流密度 $1\sim 10 \text{ amp/cm}^2$ 温度 $650^\circ\sim 800^\circ$ 1.5~4時間電解した。Tiは $5\sim 10 \text{ amp/cm}^2$ の電流密度で得られ, 電流密度が増加するにつれてTiの金属粒度は増加する。低電流密度では陰極析出の外層は高融点の化合物が出来 Na_3TiF_6 と同様な光学的性質を持っている。(*)

融融塩中のチタン，銅の溶解度の電気化学的研究 (C.A. 10219 c)

Shui-Wu.Peng 他1名; K'ò Hsueh Tung Pao 1963 (9) 56~9

電池 $\text{Ag} | \text{AgCl} (16\% \text{LiCl-KCl}) || \text{LiCl-KCl} | \text{Cu}$ 又は Ti の
450 °C アルゴン雰囲気中の起電力は時間と共に変化する。ポーログラフ的に測定
した電池の i_d は同一で，指示電極に白金を用いた場合は異なる。また i_d は時間によ
って変化する。測定結果は計算値とよく一致している (*)

融解塩浴から Zr-Nb 合金粉末の電着 (C.A. 12895 c)

C.Decroly 他1名; J.Less-Common Metals 6 (2), 132-51
(1964)

NaCl , ZrF_4 , K_2NbF_7 の融解塩の電解により Zr-Nb 合金の電着を行っ
た。(900 °)

TiNO₂ とアルカリ及びアルカリ土金属の亜硝酸塩との反応

(C.A. 14114 d)

N.A.Brykova; Materialy 4-oi- (Chetvertoi) Nauchn.
Konf. Aspirantov (Rostov-on-Doni Rostovsk: Unik)
Sb. 1962, 90-3

TiNO₂ は LiNO_2 と非相化合物 $\text{TiNO}_2 \cdot 3 \text{LiNO}_2$ (m.p. 155 °) を作
った。非相化合物 $\text{TiNO}_2 \cdot 3 \text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ (分解温度 242 °) が TiNO_2 -
 $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ 系中に見出された。TiNO₂ は $\text{Sr}(\text{NO}_2)_2$ と $4 \text{TiNO}_2 \cdot 3 \text{Sr}$
 $(\text{NO}_2)_2$ (分解温度 218 °) を作った。TeNO₂-Ba(NO₂)₂ 系に $\text{TeNO}_2 \cdot$
 $2 \text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ (m.p. 345 °) が見出された。後者の生成熱は溶液からは 1150
Kcal/mol. 融液からは 1170 Kcal/mol であつた。

Ti の低級塩化物の製造法 (C.A. 14151 a)

V.E.Homme 他1名; U.S.Bur.Mines.Rept.Invest. No 6360 (2),
16 pp (1964)

直径 12~30 インチの反応器の中で，主として 2 個の Ti を含む Ti の低級塩化
物 (TiCl_2 , TiCl_3) と NaCl を作るための方法を開発する試験が行われた。

このような溶融物はTi 金属の原料として、或いはTi の電解精錬のための電解質として望ましい。Na による TiCl_4 の還元は、生成物を18時間保つとき、及び特殊な反応器を使うとき、 $\text{TiCl}_2 : \text{TiCl}_3$ の比は各々モル比で8 : 1, 4 : 1であった。Ti スクラップを用いた時はこの比は約4 : 1で約27% のTi を含む融液を得た。

TiO₂の塩素化プロセス (C.A. 14152 f)

V.A.Reznicheko 他1名; Titan i ego Splavi, Akad.Nauk SSSR, Inst.Met. №5, 115-19 (1961)

固体CO₂の存在下で、TiO₂ を塩素化する際のCl₂ の流速の効果、Cl₂ の利用度及び残存ガス相の組成について研究された。

TiO₂ は100g の塊りとして用いられ、実験は700 °でCl₂ の流量2.35-2.6 l/hr, 流速20-120 cm/min で行われた。TiO₂ の塩素化はCl₂ の流速と共に120 cm/min まで増し、ガス中のCO₂ は温度又はCl₂ の流速と共に増した。TiO₂ の塩素化について論じてある。

高純度蒸溜Beの諸性質 (C.A. 14212 d)

K.D.Sinelnikov 他3名; Inst.Metals Monograph Rept.Ser. №28, 264-80 (1963)

真空蒸溜によつて作られた高純度(99.96%) Be は、不純物の除去によるグレイン境界の強度増加により、通常のBeより秀れた機械的性質を示す。最も有害な不純物は金属ならびにCとOである。延性は純度と組織の関数で、後者は製造の際の凝縮面に関係する。延性は400 °で最大、600 °で最小で、この温度は使用するのが不可能な程低い。

KCl-K₂TiO₃-TiO₂系の物理化学的研究 (C.A. 15197 e)

A.G.Belyaeva; Nauch.Konf.Aspirantov Sb. 1962, 97-9

KCl-K₂TiO₃-TiO₂がvisual-polythetmalとcrystalloopticalな方法で研究された。K₂TiO₃ · KCl · TiO₂, K₂TiO₃ · 2KCl · TiO₂と6K₂TiO₃ · KCl · 5TiO₂が見出された。

Na と K の無水の 6 塩化ジルコニウム塩の合成とその性質

(C.A. 15407 f)

R.L.Lister 他1名; Can. J. Chem. 42 (5), 1102-5 (1964)

Na と K の 6 塩化ジルコニウム塩がつぎのような反応によつて密閉系中で作られた。
 $ZrCl_4 (g) + 2MCl (S) = M_2ZrCl_6 (S)$, M: Na と K $ZrCl_4$ は 1 気
圧で 425 ~ 525 ° という温度のアルカリ金属と反応させることによつて作られた。
その両化合物の密度, 融点, X線回折像が決定された。

塩化物および混合した塩化物, 弗化物融体中での Ti の陽極溶解の電流
効率について (C.A. 15426 g)

N.A.Loginov 他1名; Tr. Inst. Elektrokhim., Akad. Nauk
SSSR, Ural'sk. Filial №4 29-33 (1963)

0.1 amp./cm², NaCl-KCl 等モル, 707 ~ 932 °, (最終濃度は 0.6 と 5.0 wt
% Ti) なる条件で陽極溶解する Ti から電流効率データを得た。溶質の 90-8
モルまで作られた Ti²⁺ は (残りは Ti³⁺ である) 前述の e.m.f. 法の結果とよく
一致した。その融体に 1-57.1 wt % NaF を添加した後, 不溶解弗化物を作り,
Ti³⁺ の濃度は僅かに錯塩生成が増加することによつて安定になる (*)

K₂TiF₆-NaCl-TiO₂系での分解電圧 I (C.A. 15438 h)

N.A.Baitenev 他1名; Tr. Inst. Met. i Obogashch., Akad.
Nauk Kaz. SSSR 8, 97-101 (1963)

黒鉛の電解槽はステンレス鋼の溶接チャンパーで密閉されていて, その中に Ar が
通されている。陰極が Pt 針で陽極は黒鉛である。400 ° において ZnCl₂ に対す
る分解ポテンシャルは Mo 陰極で 1.8 V である。700 ° で CuCl に対しては Mo 極で
0.7 V, 930 ° NaCl に対しては W 極で 2.95 V, 840 ° で K₂TiF₆ に対して W
極で 1.6 V である。その他温度の影響, TiO₂ 濃度の影響について検討している。

溶融塩中の静止状態でのポテンシャルと腐蝕について

(C.A. 15439 f)

M.V.Smirnov, 他2名; Dokl. Akad. Nauk SSSR 155 (2), 418-

21 (1964)

700, 800, 900°において純粋なArの1気圧のもとで熔融したよく精製されたNaCl-KCl等モル混合物中の金属Zrについて研究した。Clの標準電極に対するその静止状態でのポテンシャルは温度と一次関係を示した。Zrの重量損失と熔融塩の分析値に従って、その腐蝕電流はそれぞれの実験温度におけるZrの静止状態でのポテンシャルから計算した値とよく一致した。

B.

イルメナイト製錬におけるスラグから熔融鉄の分離

(C.A. 60, 8947 aP)

Alphonse Ducharme; Can. 675,909, Dec. 10, 1963, Appl. July 11, 1962; 7 pp.

オイルバーナーを備えた開放炉。例えばCan. 636,632に記されたような炉で約3300°Fでイルメナイトを熔融し、バーナのいくつかを空気過剰の状態です約5分間操作して爆発させ、熔融物を振動させてTiO₂ slagから熔融鉄の分離を容易にする。得られた鉄は純度90-8%であった。

三塩化チタン (C.A. 14157 eP)

Chemische Werks Huels A-G; Ger. 1,164,998 (Cl.CO 16), Mar. 12, 1964

過剰のTiCl₄とH₂のガス状混合物が連続的に加熱された反応器を通り、冷却されるとTiCl₃がTiCl₄中に分散して得られ、既知の方法で分離される。

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

A.

インジウムの蒸気圧 (C.A. 9939 e)

C.C.Herrick; U.S.A.E.C. L.A-2995 31 pp (1964)

In の蒸気圧を 1143 - 1422 °K にわたって測定した。測定値は次式 $\log P = 5.782 \times 10^3/T - 2529$ によく一致している。T は絶対温度 P は気圧単位の圧力、外挿によつて $b_{760} = 2329$ °K を与えた。蒸発熱は 298 °K において第 2 第 3 の測定法から 58.09 ± 0.15 及び 58.39 ± 0.339 Kcal であつた。

溶融塩溶液中の K_2TaF_7 の分解電圧 (C.A. 10214 b)

I.D.Efros 他 1 名; Zh.Prikl.Khim. 36 (12) 2659 ~ 66 (1963)

K_2TaF_7 の分解電圧 ϕ_d を溶融 1 : 1 NaCl - KCl + NaCl (+ K_2TaF_7 KF NaF, Ta_2O_5) 系の電解における電極反応の研究の一端として測定した。純 1 : 1 KCl - NaCl 750 °C では $\phi_d = 338$ V, K_2TaF_7 を加えることによつて ϕ は増加する。(*)

溶融塩化物からバナジウムの陰極折出 (C.A. 10219 b)

V.V.Voleinik 他 1 名; Izv.Akad.Nauk Kaz SSSR, Ser.Tekhn. ikhim.Nauk 1963 (1) 56 - 62

0.13 ~ 3.32 % の V を含んだ溶融電解浴において、500 ° ~ 800 ° で電流密度 $10^{-3} \sim 5$ Amp/cm² Mo 陰極の分極を研究した。約 4 % の V を含んだ電解液が最適で最上の構造を持った V の高生産 (95 ~ 99 %) は 800 °C で NaCl + KCl + VCl₂ 混合溶融塩を用い、0.3 ~ 0.6 Amp/cm² の低電流密度で微細な高純度の V が折出する。

In - InCl₃ 系における蒸気圧 (C.A. 11419 d)

V.N.Fadeev 他 1 名; Zh.Neorgan.Khim 9 (2) 381 - 8 (1964)

I の 26-73 at % の範囲で 510~540 °C において蒸気圧 (Ps) が測定された。InCl₃ の Ps は次式で与えられる。

$$\log P_s = 11.363 - 6944/T$$

計算されたエンタルピー (ΔH) とエントロピー (ΔS) は 31.8 ± 1.5 Kcal/mol, 52.1 ± 1.5 e.u. である。以下各成分において, Ps が求められ ΔH , ΔS が計算されている。(*)

溶融塩電解による B の調製 (C.A. 11619 e)

N.P.Nies ; J.Electrochem.Soc. 107 (10) 817~20 (1960)

溶融塩電解による B の調製が, 850 °C において黒鉛ルツボ陽極と鋼製陰極を用い, アルカリ金属や Mg の塩化物, 弗化物, 酸化物の混合物にとかしこんだ B₂O₃ とよりの種々な, 電解質を用いて研究された。97.5 % の良好な生成純度が KCl, KF, B₂O₃ なる浴で, HCl ガスで処理してえられた。

この電解液は, KBF₄ を含んだ以前使用した浴のように蒸発することはないという利点がある。Na, Mg 塩を含んだ浴では純度が低い。近似的な, 相平衡状態図が, KCl-KF-B₂O₃ の液体系について与えてある。

Ta の塩化物の熱力学 (C.A. 13936 d)

A.R.Kurbonov. 他 3 名 ; Zh.Neorgan.Khim. 9 (3) , 520-5 (1964)

377-427.5 °C における, $3 [TaCl_3]_g + [TaCl_2]_g + (TaCl_5)_v$ の反応の際の TaCl₅ の蒸気圧 P は, $\log P = 12815 - (91728/T)$ で示され, これより, $\Delta H_T = 41.9 \pm 2$ Kcal/mol, $\Delta S_T = 58.6 \pm 2$ e.u. が得られた。V 族の塩化物の生成自由エネルギーは殆んど変わらず, その差は高温になる程減少する。これは Nb から Ta へ移る時増加する。

NaCl-KCl 等モル溶融混合物中における VCl₂ 溶液の電気伝導度 (C.A. 13958 f)

Yu.U.Samson 他 3 名 ; Zh.Fiz.Khim. 38 (2) , 481-3 (1964)

NaCl と KCl の等モル混合溶融塩中にとかされた VCl₅ の電導度が Abramov

によつて述べられた方法によつて測定された。

不活性雰囲気中で測定を行うため、装置を冷却することなく融液の組成が変えられる密封装置が述べてある。VCl₅を重量で5.4～36.8%含む混合物に対する電導度のデータが590～810°について表示してある。

SiCl₃プロセスにより作られたSi中の不純物源

(C.A. 14097 e)

F. Engelhardt 他4名; Reinstoffe Wiss. Tech., Intern. Symp.,
1, Dresden 1961, 105-9

調べられた不純物はP, As, 及びSbであつた。トリクロルシランの蒸溜はSbを1/7に, PとAsは少くとも1/5に減じた。蒸溜物の分析には放射性トレーサーが用いられた。電解水素の導入により不純物が増大することはなかつた。P汚染の1つの源は製造過程に用いられた石英管であつた。NaOHで表面処理するとPは10⁻⁹ wt%に減少する。結晶がCzochralski法により造られた場合不純物は残留溶液中に残る。

クロムの四塩化シリコンとの反応 (C.A. 14112 g)

Tsuneo Sasahara 他2名; Nippon Kinzoku Gakkaishi 24,
78-82 (1960)

種々のガス雰囲気におけるCr又はCrとSi粉末の混合物とSiCl₄との800～1200°における反応によつて出来るCr珪化物(Cr₃Si, Cr₅Si₃, CrSi₂, CrSi)の生成過程の研究の結果, 生成はH₂及びAr雰囲気において容易におこることがわかつた。N₂雰囲気では1000°以下でCr窒化物(β-Cr₂N, γ-CrN)が作られた。1200°以上ではSi窒化物はα-Si₃N₄, β-Si₃N₄+Si₂ONであつた。

活性な金属によるTaからの脱酸素 (C.A. 14195 e)

Ralph H. Perkins; U.S. At. Energy Comm. LAMS-3022,
UC-25, 34 pp (1964)

Ceは1000°, 10⁻⁵ mmにおいてTaの酸素を500～1200 p.p.m.から,

10-15 p.p.m. まで, 260時間かけて除く。そして, Li, Ca又はCa-Mg合金によるよりも秀れている。

Bの臭化物とIV族のハロゲン化物およびGeの臭化物とSiの臭化物とからなる2元系に関する融点の研究 (C.A. 15197 a)

K.J.Miller; J.Chem.Eng.Data 9 (2), 173-5 (1964)

Bの臭化物-Geの臭化物, Bの臭化物-Siの臭化物, Bの臭化物-Geの塩化物, Bの臭化物-Siの塩化物, Geの臭化物-Siの臭化物についての融点と溶解データが示されている。IV族のハロゲン化物はBの臭化物と簡単な共晶をもち, 化合物の生成はない。Geの臭化物とSiの臭化物系は連続固溶体を作る。理想的な溶解度と実験で求めた溶解度を比較している。

珪素の電解精製 (C.A. 15440 b)

R.Monnier 他1名; Helv.Chim.Acta 47 (2), 345-53 (1964)

Siを固態のSi又は液態のSi-Cu陽極から電解精製した。電解液は酸化物からSiを電解精製するのに用いられると同じように水晶石中にSiO₂を溶かしたものである。水晶石, SiO₂と少量のCとSiCを吸着した陰極析出物からSiを精製するための操作を示している。精製したSiの純度は99.7から99.99%の間である。

6. RE, Th, U

A.

YCl₃-NaCl, YCl₃-KCl系 (C.A. 60, 8883 d)

B.G.Korobunor 他1名; Zh.Neorgan.Khim. 9 (1), 222-3 (1964)

YCl₃-NaCl系およびYCl₃-KCl系についての fusion diagrams を

求めた。YCl₃-NaCl系では、1つの化学化合物-Na₃YCl₆ (白色, 融点 550°C) が形成し、またYCl₃ 55%, NaCl 45% で共融点 360°C を示した。YCl₃-KCl系ではKY₃Cl₁₀ (白色, 融点 535°C), K₃YCl₆ (白色, 融点 830°C) の2化合物が形成しこの素の共融点は上記の2化学的化合物による 430°C (KCl 50 mole%) と K₃YCl₆ (87 mole% KCl) によつて形成される 675°Cの2つが見出された。K₃YCl₆ は340°Cで明瞭な転移を示した。

溶融NaCl-KCl中のU³⁺, U⁴⁺, UO₂²⁺ イオンの拡散係数

(C.A. 9940 e)

O.V.Skiba 他2名; Tr.Inst.Elektrokhim.Akad.Nauk.SSSR
Uralisk.Filial. №4 11-15 (1963)

1:1モルNaCl-KCl中の拡散係数を680~900°Cにわたつてクロノポテンシオメトリーによつて研究した。UO₂²⁺の実測値はストックの方程式によく一致し、U³⁺, U⁴⁺はわずかに小さいことがわかつた。このずれは浴中の塩素イオンと単位陽イオン間の強い静電力によつている。温度依存性から $\log D = \log D_0 - E/2.3 RT$, 三つのイオンの拡散についての活性化エネルギーはそれぞれ8.7, 11.7, 10.6 Kcal/mole と計算された。

UO₂の二元系 (C.A. 9967 d)

Pierre L. Blum. 他2名; Compt.Rend. 257 (22), 3401~3
(1963)

UO₂/U の系を飽和法によつて液体平衡を、微分熱分析法によつて固体状態を調べた。*

窒化物-炭化物サイクルによるウラン炭化物の再生

(C.A. 10155 a)

L.A.Hanson; U.S.A.E.C. NAA-SR-8388 37 (1963)

ウラン炭化物と窒素を反応させるとU₂N₃と遊離炭素が生成する。ウラン炭化物を湿つた空気中に120日間曝すと反応割合は2.8倍に増加する。粒子の大きさによる反応割合の変化は100~200メッシュで最小で、400メッシュ以上で最大となる。

また窒素圧によつても変化する。680°C以上では第2の抑制反応が起り U_2N_3 が分解する。反応割合の最大は850~896°Cで起る。窒化物の分解は空気中でゆつくりと起り約30日で1%の酸素を含む。

溶融塩化物溶液中のプルトニウム種 (C.A. 10192 c)

J.L.Swanson; J.Phys.Chem. 68 (2) 438-9 (1964)

400°Cにおける $LiCl-CsCl$, $LiCl-KCl$ 浴中の Pu^{3+} , Pu^{4+} , PuO_2^+ , PuO_2^{++} の吸収スペクトルは0.4~2.5 μ である。 Pu^{4+} は Pu^{3+} 溶液に塩素を吹き込むことによつて得られ, PuO_2^+ や PuO_2^{++} は33%の酸素を含んだ塩素蒸気で Pu^{3+} や Pu^{4+} 溶液を反応させることによつて得られる。溶液からの塩素の除去はヘリウムを吹き込む。このとき PuO_2^{++} は減少し PuO_2^+ は増加し最終的に PuO_2 が沈殿する。(*)

KClとSm, Ybの2, 3塩化物によつて形成される系の融解図

(C.A. 10195 g)

G.I.Novikov 他2名; Zh.Neorgan.Khim 9 (2) 472-505 (1964)

$SmCl_2-KCl$, $SmCl_3-KCl$, $YbCl_2-KCl$, $YbCl_3-KCl$ 系についてサーモグラフィ的研究を行つた。2塩化物は複合化合物を作るが $KCl \cdot 2SmCl_2$ は分解して溶解し, $KCl \cdot YbCl_2$ は分解せずに溶解する。

溶融塩化物塩からの原子炉用燃料酸化物の生成 (C.A. 11567 g)

G.E.Benedict 他4名; New Nucl. Mater. Including Non-Metal. Fuels, Proc.Conf., Prague 1, 21~35 discussion 35~6 (1963)

500~750°CにおいてU, Pu酸化物の結晶や種々な酸化物混合物の固溶体の生成についてのべられている。 UO_2 の結晶は UO_2Cl_2 の溶融塩化物塩溶液の電気分解でえられた。大きな結晶を作るため、又非常に純粋な物質をうるための技術が書いてある。同筒状の UO_2 棒の多結晶体の電氣的析出のための条件が与えてある。密な、黒い、細く分離される結晶の PuO_2 (密度>6)が溶融塩から析出する。 UO_2 -

PuO₂ や UO₂-ThO₂ 固溶体 (それぞれ PuO₂ : 14%, ThO₂ : 50% を含む) がえられた。

UO₂Cl₂ を含む NaCl-KCl 融液中における UO₂ 電極の平衡電位

(C.A. 12894 b)

M.V. Smirnov 他 1 名; Tr. Inst. Elektrokhim., Akad. Nauk SSSR, Ural'sk. Filial №4, 3-9 (1963)

8.4% の UO₂Cl₂ を含む等モル NaCl-KCl 融液中における UO₂ の電位を Cl⁻ グラファイト電極を基準にして 670-900 °C で測定した。UO₂ 電極は UO₂²⁺ に対して可逆的で, 標準電位は Cl 照合電極に対し $-1.031 + 6.14 \times 10^{-4} T v.$ となつた。

UCl₃, UCl₄, UO₂Cl₂ を含む NaCl-KCl 融解塩の電解における陰極過程 (C.A. 12894 d)

M.V. Smirnov 他 1 名; Tr. Inst. Elektrokhim., Akad. Nauk SSSR, Ural'sk. Filial №4, 17-28 (1963)

12% UCl₃ または 7.6% UCl₄ を含む NaCl-KCl 等モル融解塩中における Mo 極の陰極分極, および UCl₄ または UO₂Cl₂ (~7.6%) を含む同じ KCl-NaCl 融解塩中における Pt 極の陰極分極を 700-900 °C, C.d. $10^{-4} \sim 10 A/cm^2$ で測定した。

融解 NaF 中における CeF₃ の電気化学的研究 (C.A. 12894 f)

F.F. Grigorenko 他 1 名; Visn. Kiiivs'k Univ. №5, Ser. Astron., Fiz. ta Khim. №1, 99-104 (1962)

CeF₃-NaF 系の分極を 1000-1100 °C で C, Cu, Ni 電極を用いて行なつた。

Al による真空中での La₂O₃ と CeO₂ の還元プロセス

(C.A. 14195 h)

G.V. Samsonov 他 1 名; Dopovid; Akad. Nauk RSR 1963 (12),

1609-12

1000-1500°, 10^{-4} mmにおける La_2O_3 と CeO_2 のテルミット還元は AlO の生成と共に起る。反応は炉の空間における AlO の圧力変化を生ずる。示差熱分析は830°における LaAlO_3 の形成を示した。 La_2O_3 の還元は1040°に始る。 CeO_2 の還元は870°において、 Ce_2O_3 と CeAlO_2 の形成を通しておこる。

NaUF_7 , Na_2UF_8 , KUF_7 , K_2UF_8 の生成とその性質

(C.A. 15407 d)

John G. Malm 他1名; U.S. At. Energy Comm. TID-16242, 9 pp. (1962)

UF_6 と NaF , KF の反応が C_7F_{16} 中で行なわれた。 NaF との反応では NaUF_7 が生じ、それは室温では安定であるが100°で真空中では分解し Na_2UF_8 となり、それはさらに300°で UF_6 と NaF に分解する。 KF との反応により KUF_7 が生じ、同様に100°で真空中で K_2UF_8 に分解する。

金属上へのUの電解析出 I. (C.A. 15439 h)

V. Pfeifer; Mikrochim. Ichnoanal. Acta (1964) (1), 49-54

電解液として NaF を用いて電解することによつて薄い層のU酸化物が生成するということが示されている。電解液の適当な濃度、体積の影響、それから析出物上のUの量について研究された。400 $\gamma\text{U}/\text{cm}^2$ に相当した厚さの層が作られた。

B.

マグネシウム-トリウム合金に含まれる核分裂生成物の再生

(C.A. 10170 h)

Premo Chiotti; U.S. 3,120,435 2, 2 (1964)

核分裂生成物は、マグネシウム-トリウム合金と $\text{KCl}-\text{LiCl}$ (75~90%) - MgCl_2 (10~25%) 融解塩の混合物から600°~650°Cにおいて抽出される。

融解塩相に2~4%のMgを含んだZn合金を加えることによつて核分裂生成物は沈殿を生成する。この操作を3回繰り返すことによつて最初合金中に含まれていた核分裂生成物Y 92%, Ce 71%, Nd 67%, Sm 99.2%をそれぞれとりのぞける。このときThの損失は0.14%である。

UO₂結晶の電解製造 (C.A. 12900 cP)

Franciszek Olstowski 他1名; Belg. 628,919, June 16 (1963)

KCl-LiCl 融解塩にUO₂またはU₃O₈を加え, 500-600°CでHCl+O₂を加え, UO₂Cl₂にし, 電解によりUO₂結晶を得た。

ウランの製造 (C.A. 14095 dP)

United Kingdom Atomic Energy Authority; Belg. 632, 199, Sep. 2, 1963

CaCl₂又はMgCl₂中に懸濁させたUO₂粒を溶融ハロゲン化物に侵されぬ陽極及び陰極を用いて電解することにより, ウラン金属又はウラン合金が作られる。陰極はウラン合金をつくる金属であつてもよいし, 又液状で用いられても良い。陽極は黒鉛から出来ている。電解は850-950°Cが好ましい。

UF₆の回収 (C.A. 14097 cP)

S.H. Jury; U.S. 3,125,409 Mar. 17, 1964

UF₆, HF及び他のFを含む化合物の混合ガスが無水CaSO₄の床の上を通され, UF₆はその上に選択的に吸収される。続いてCaSO₄を水中に入れることによつてUF₆は回収される。回収は又, H₂SO₄, HNO₃のような無機酸に入れることによつても行われる。

一硫化ウラン (C.A. 14097 P)

Kazuhiko Yoshioka; U.S. 3,119,653 Jan. 28, 1964

ウラン粉末を作る必要がなく, 従来よりも低い温度で, 簡易にUSを製造する方法が述べてある。

黒鉛ルツボ中の90gのNaCl-KCl等モル混合物に10gのUF₄が加えられ、アルゴン雰囲気中で850°に加熱される。H₂とH₂Sガスの等モル混合物が溶融物中に四時間通気される。重い黒灰色の下層部分をX線分析して、最初加えられたUF₄に対して、70%のUSを生成したことが確かめられた。

7. ハロゲン

A.

フッ素の化学工業 (C.A. 60, 8919 e)

Yoshihiko Kubouchi ; Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi
22 (2) , 148-53 (1964)

綜説

B.

低位のハロゲン化物，酸ハロゲン化物の製造について

(C.A. 15474 dP)

Karl H. Heffels ; U.S. 3,127,334 , Mar. 31 , 1964

周期率表中のⅣB, ⅤB, ⅥB族金属からの選ばれた高位の原子価をもつた化合物をガス状のH₂と接触さすことによつて低位又は酸ハロゲン化物を製造した。(*)

8. 耐火物，硝子，Slag

A.

Ceramic oxides (C.A. 60, 8901 d)

Willard E. Hauth, Jr; Chem. Eng. 70 (25), 185-8 (1963)

セラミツクの応用面で，強波および熱衝撃などに対する抵抗性は改良されたが，本質的な構造的制限は依然として存在する。

耐火性被覆についての理論と技術 (C.A. 60, 8901 e)

S.W. Bradstreet; Chem. Eng. 70 (26), 77-80 (1963)

耐火性被覆の将来性について理論的考案がのべられている。

熔融シリカおよび $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系液態スラグの粘度

(C.A. 60, 8989 b)

Roger Rossin 他2名; Compt. Rend. 258 (2), 562-4 (1964)

熔融 SiO_2 の粘度を回転式粘度計で測定し，flow process の活性化エネルギーを計算した。 $5 \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ を研究し， Al_2O_3 の添加によつて SiO_2 -complex が速やか破壊されることがわかつた。

glass, ceramics, glass-ceramics の熱的性質

(C.A. 60, 8989 f)

H.E. Hagy; Glass Ind. 44 (10), 563-8, 591-4 (1963)

熱膨脹，熱伝率，比熱についてのべられている。

低い酸素圧の下における酸化鉄の溶解関係への Cr_2O_3 の影響

(C.A. 11421 b)

P.V. Riboud. 他1名; Trans. A.I.M.E. 230 (1), 88-90 (1964)

酸化鉄がFeと接触するよりわずか高い酸素圧における酸化鉄の融点への Cr_2O_3 の影響が決定された。Wüstiteの液相、固相温度は Cr_2O_3 の添加で1385から1420°に上昇する。

熔融アルカリ中への SiO_2 の溶解の動力学 (C.A. 11430 d)

P.M. Shurygin, 他2名; Zh. Prikl. Khim. 37 (2) 448~50
(1964)

200~300 gの熔融アルカリ (NaOH, KOH, LiOH-NaOH, LiOH-KOH, KOH-NaOH) 中で試料を回転しうる、黒鉛リング中の試料をおいて溶解シリカの溶解速度が測定された。種々な回転速度 ω における重量変化から溶解速度 V が計算された。 V と $\frac{1}{\omega}$ の間には直線関係があり、 V の値はKOHよりNaOHの方が大きく、LiOH-NaOHの共晶融体で最高であつた。温度の増加と共に V は、指数関係的に増大した。溶解プロセスの活性化エネルギーが計算されたがLiOH-KOHで最大であつた (22,400 cal/mole) NaOH, KOHの純粋状態における値は11,000, 14,500 cal/moleであつた。Levich'sの式がNaOH, KOH中への SiO_2 の溶解のための拡散恒数の計算に用いられた。Dの値は、NaOHの方がKOHより大きい、それはOHイオンへのNaイオンの大きな分極によるためである。

融体からの結晶化のさいのNa, Liのチタン酸塩と珪酸塩間の反応

(C.A. 11430 f)

N.P. Sigida 他1名; Fiz-Khim, Analiz-Soleugkh. Sistem.
1962. 51~9

3元系Li, Na/TiO₃, SiO₃の一次結晶の表面が研究されたそれは10ヶの結晶分野よりなり、そのうち、5つは化合物である。この系はLi₂O-Na₂O-TiO₂-SiO₂の不安定断面である。

液体およびガラス状態のB₂O₃の構造 (C.A. 11583 e)

T.F. Young 他1名; NASA (Nat'l. Aeron. Space. Admin), Doc.
N62-12690 26 pp. (1961)

高温において物質によつて放射するラーマン、スペクトルの光電的記録方法が発展

された。巻線ラマン管が800 °C以下の温度で用いられ、高温用には高周波加熱が用いられた。B₂O₃からの808 cm⁻¹線の強さは温度の増加によつて急激に減少する。小さな独立分子の存在はスペクトルのデータや他の性質蒸発のエントロピー、高粘性、によつては見られなかつた。構造変化の特別な理論は評価されなかつたがしかし808 cm⁻¹線の強さが低温における優勢な粒子の濃度と近似的に比例することがわかつた。そうして物質の残りは他の形であり、1つの立体網目と結合していると考えられる。

石灰岩-アルミナスラッグの粘度に及ぼすシリカの影響

(C.A. 12929 g)

S.V.Mikhailikov 他2名; Izv.Akad.Nauk SSSR, Met. i Gorn.
Delo 1964 (1), 48-50

電磁振動粘度計を用いてつぎのようなスラッグの粘度を測定した。

SiO ₂	0.31-30.00	Al ₂ O ₃	20.0-50.30
CaO	24.90-49.80	MgO	0-6.00 wt %
温度	1500-1700 °		

スラッグ中のSのガス状酸素による酸化 (C.A. 12929 h)

V.A.Grigoryan 他2名; Izv.Akad.Nauk SSSR, Met. i Gorn.
Delo 1964 (1), 61-6

CaO 39.8, SiO₂ 40.5; Al₂O₃ 19.7 wt % の熔融スラッグ中, S (0.15-0.8 wt %) をCaS として導入, 1400 °において空気で酸化し, 酸化速度をヨードメトリーで測定した。

融解状態における鉄酸化物の炭素による還元 (C.A. 12930 d)

S.V.Shavrin 他2名; Izv.Akad.Nauk SSSR, Met. i Gorn.
Delo 1964 (1), 26-31

X線ディフラクトスコープを用いてFe酸化物を融液 (CaO 35, B₂O₃ 65, FeO 5-15 %) を1100-1250 °で測定した。また, グラファイトボール表面におけるガス気泡を観察し, 2, 3の例について映画カメラで撮影した。

液状銅スメルティングスラッグの還元条件 (C.A. 12931 f)

A.T.Drobchenko 他4名; Tsvetn. Metal. 36 (12), 15-18
(1963)

SiO_2 33-9, CaO 4-6, Fe 30-5, Zn 2-3.5, Cu 0.3-0.4 wt %
のスラッグをパイロットスケールで融解し, 還元条件について検討した。

ネオセラミックガラス及びその構造 (C.A. 12985 d)

Bh.V.Janakirama Rao; Glass Technol. 5 (2), 67-77
(1964)

$\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$, $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$, $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$,
 $\text{K}_2\text{O}-\text{GeO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$ 系のネオセラミックガラスの生成およびその構造

$\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{ZnO}$ 系ガラスの合成

(C.A. 12985 d)

N.N.Ermolenko 他1名; Sintez Stekol i Silikat.

Materialov, Belorussk. Politekhn. Inst. 1963, 45-7.

$\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{ZnO}$ 系ガラスの生成条件およびその安定度
などについて検討した。

Na-Ca ガラス融液への SiO_2 溶解速度に及ぼす SO_3 の影響

(C.A. 12987 e)

L.Sasek; Silikaty 8 (1), 27-44 (1964)

Na-Ca ガラス融液への SiO_2 の溶解速度に及ぼす SO_3 の影響を 1200 -
1400 ° でしらべた。 SO_3 はガラス融液中では表面活性剤の作用をし, > 1300 °
で SO_3 は SiO_2 の溶解を促進した。

最適 SO_3 濃度は 0.3 %

$\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{CaO}$ 系ガラスの性質

(C.A. 12988 a)

N.N.Ermolenko 他3名; Sintez Stekol i Silikat.

Materialov, Belorussk. Politekhn. Inst. 1963, 48-54

(省略)

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-MnO}$ 系ガラスの性質

(C.A. 12988 e)

L.A.Zhunina; Sintez Stekol i Silikat. Materialov,

Belorussk. Politekhn. Inst. 1963, 32-8

(省略)

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Na}_2\text{O}$ 系低アルカリガラスの性質

(C.A. 12988 g)

L.A.Zhunina 他3名; Sintez Stekol i Silikat Materialov,

Belorussk Politekhn. Inst. 1963, 38-45

(省略)

融解 SiO_2 中の H の拡散に及ぼす OH の作用

(C.A. 12989 f)

R.W.Lee; Phys.Chem.Glasses 5, (2), 35-43 (1964)

融解 SiO_2 中における H および H_2O の挙動についての最近の文献の総説

$\text{M}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系溶融物における構造の規則性

(C.A. 13926 a)

B.I.Markhasev 他1名; Dokl.Akad.Nauk.SSSR 154 (5),

1125-27 (1964)

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ を除いて, 研究された全ての系において2液溶融物を持つ二相領域が認められた。その1つは組織的に SiO_2 に近く, 第2の M_2O_3 に富む溶融物の組成は金属カチオンの大きさに関係する。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ において相が出来ないことに対して説明されている。

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系ガラスの形成と化学的安定性

(C.A. 14225 e)

N.N.Ermolenko 他1名; Steklo i Silikatn.Materialy Sb.

1962, 95-101

実験組成は B_2O_3 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 及び 50 モル % に応じて, 4 成分状態図の各区分において選ばれた。研究は, SiO_2 0-60, Al_2O_3 0-25, B_2O_3 0-50, 及び MgO 5-80 % を包含するガラス形成領域の位置選定に終わった。研究されたガラスは安定な構造を持つ。

炭酸塩系におけるガラス形成 (C.A. 14226 d)

R.K.Datta 他 2 名; J. Am. Ceram. Soc. 47 (3), 153 (1964)

比較的安定なガラスが K_2CO_3 - $MgCO_3$ 系において, 40-60 モル % $MgCO_3$ を含む組成から作られた。又 10 モル % $MnCO_3$, $PbCO_3$ 又は, $CaCO_3$ を K_2CO_3 ・ $MgCO_3$ に加えた組成からも作られた。

CaF_2 - $Ca(OH)_2$ - $CaCO_3$ - $BaSO_4$ 系は又, ガラスを形成する一連の組成を含んでいる。

熔融珪酸塩中の溶離現象 (C.A. 15563 C)

F.Ya.Galakhov 他 1 名; Dokl Akad. Nauk SSSR 155 (1)

122-4 (1964)

ガラス生成状態に関する研究と関連して溶離現象が $CaO-SiO_2$, $SrO-SiO_2$, $BaO-SiO_2$, TiO_2-SiO_2 , $Cd_2O_3-SiO_2$, $Dy_2O_3-SiO_2$, $Er_2O_3-SiO_2$ なる系について研究された。顕微鏡写真と電子顕微鏡によつて検討した。試料は *Preliquation*, *microliquation*, *macroliquation* の範囲をもっている。

9. そ の 他

A.

高温用金属 (C.A. 60, 8901 c)

E.W. Ross 他1名; Chem. Eng. 70 (24), 97-103 (1963)

化学工業において、高温用合金は、jet, rocket engines 用として発展してきた。金属の溶性質に及ぼす高温の影響について論議されている。

耐食性金属 (C.A. 60, 8901 c)

L.W. Gleekman; Chem. Eng. 70 (23), 217-24 (1963)

耐食性金属についての冶金、製造法、およびそれらによつて作られた装置の補修などに対するよりよき解明によつて、stainless steel, refractory metals, reactive metals のような材料の応用面が増加した。

黒鉛、炭素 (C.A. 60, 8901 e)

Gino W. Morelli 他1名; Chem. Eng. 70 (26), 69-76, (1963)

種々の黒鉛および炭素の性質および応用について論議されている。

溶融アルカリ塩での SiC のエツチング (C.A. 9991 f)

Sadao-Yasuda 他1; Tokai Denkyoku Giho 23 (1) 16-25 (1963)

昇華過程によつて生長した SiC 単結晶は K_2CO_3 , Na_2CO_3 , 1:1 K_2CO_3 - Na_2CO_3 , KOH, NaOH 等の溶融アルカリ塩で $450 \sim 950^\circ$ で触刻される。腐蝕割合 ($mg/cm^2, min$) は重量の減少量から計算する。 $K_2CO_3 + Na_2CO_3$ が最も効果的に表面を腐蝕する。(*)

溶融アルカリ塩中の粗製鉛の陽極精製 (C.A. 10214 a)

G.B. Igraliiev 他3名; Met. Khim. Prom. Kazakhstano. Nauchn-Tekhn. Sb. 1962 (21) 48-52

溶融NaOHに Na_2CO_3 , NaCl, PbO, NaNO_3 , NaFなどを加えた浴における鉛の陽極精製を研究した。粗製の鉛は比較的純粋なPb板の陰極と共に陽極として使用される。電解の間にCu, Bi, Ag等はPb中に残り不純物As, Sb, Sn, Zn等は電解液中に入る。それらは陰極に移行することもない。(*)

SnCl_2 -KClと PbCl_2 -KCl-NaCl系融体でのSn, Pbの損失 (C.A. 11431 b)

A.A. Kototii 他1名; Ukr. Khim. Zhr. 30 (1), 57-9 (1954)

溶融 SnCl_2 -KCl混合体中へのSnの溶解は温度の増大, SnCl_2 の割合, 時間の長さで増加する。溶融KCl-PbCl₂-NaCl混合物中のPbの挙動は同様で, 濃度では, 最高3時間で48 mol % PbCl₂に達する。

融解塩を用いるニッケルストリップの片面のスズメッキ

(C.A. 12894 g)

G.G. Andreeva; Sb. Tr. Tsentr. Nauchn.-Issled. Inst.

Chern. Met. №34, 17-19 (1963)

80 % SnCl_2 +20 % KCl 融液を用い, ニッケルストリップにスズメッキを連続的に行なう方法。280°でスズは融解状態で析出し, 平滑な, ピンホールのないセミコンダクターへの応用ができるすぐれたメッキが得られた。

融解塩浴の再生と洗滌水からのスズの回収 (C.A. 12894 g)

T.P. Plotnikova; Sb. Tr. Tsentr. Nauchn. Issled. Inst.

Chern. Met. №34, 20-1 (1963)

融解塩浴を用いるスズメッキの場合にFeが溶けて不純物として蓄積するので, Feが1.5-2.0%になるとこれを除去する必要がある。その方法として, 融解塩浴を水に溶かし, Snを NH_4OH または $\text{Ca}(\text{OH})_2$ で $\text{Sn}(\text{OH})_2$ として沈澱させ, SnCl_2 にかえて再び使用する。

融解塩浴からのスズメッキに際して有効な雰囲気の利用

(C.A. 12894 h)

A.V. Chetverikov 他2名; Sb.Tr. Tsentr. Nauchn.-Issled.

Inst. Chern. Met. №34, 45-50 (1963)

1-80% SnCl ₂ + 20% KCl	} の浴を用い 350-400° で c.d. 100, 200, 300 A/dm ²
2-80% SnCl ₂ + 15% KCl + 5% ZnCl ₂	
3-72% SnCl ₂ + 28% KCl	

で電解を行なった。乾燥酸素を浴にバブルさせた。(60~5バブル/min)

液状スズ電極を用いる SnCl₂-KCl 融解塩の電解の電流効率に及ぼす FeCl₃ の影響 (C.A. 12895 b)

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

Inst. Chern. Met. №34, 40-4 (1963)

- 80% SnCl₂ + 20% KCl
- 80% SnCl₂ + 15% KCl + 5% ZnCl₂
- 72% SnCl₂ + 28% KCl

浴の電解 (350-400°) における FeCl₃ の影響をしらべた。(0-5%)

熔融アルカリ炭酸塩中における銀の腐食 (C.A. 14215 c)

G.J. Janz 他2名; Corrosion Sci. 3 (3), 177-80 (1963)

Li, Na, K の炭酸塩の混合物 (m.p. 397°) を用いて, 600-900° における熔融塩中での Ag の腐食の熱力学と化学的観察が行われた。侵食は金属-塩の界面における Ag⁺ の移動によつて起り, 溶液中にこれらのイオンが存在すること及び, 増大された電気化学的作用によつて確められた。熱力学的計算がこの結論を裏付けている。

熔融塩中での薄鉄板の Sn メッキをする場合の電流効率とその時にできる析出物の品質におよぼす保護雰囲気の影響 (C.A. 15439 b)

A.V. Chetverikov 他2名; Sb.Tr. Tsentr. Nauch.-Issled.

Inst. Chern. Met. №34, 51-7 (1963)

薄い鉄板は350°で溶融したSnCl₂ 80, KCl 20% (重量%) の浴中に5秒間だけSnメッキされた。陽極に対する陰極の面積比は1:4であり、それらの間隔は20mmである。電流効率は100~300 amp./dm²で変化させ、溶融塩上の雰囲気は、空気, N₂, 1:1のN₂:H₂又は1:3のN₂:H₂混合ガスで行なわれた(*)

B.

溶融塩中にとかされたCr鉍の電解 (C.A. 14132 cP)

Delbert C. Fleck 他1名; U.S. 3,126,327 (Cl.204-71),
Mar. 24, 1964

黒鉛中の溶融塩混合物中に750-950°でとかされたCr鉍は、黒鉛坩堝を陽極とし、溶液中につけられたFe棒を陰極として、130-360 amp/ft²で電解される。この時陰極棒上に樹枝状又は針状のCr-Fe微結晶をつくるため、Heガスを含めて容器は密閉する。但し、CO₂圧を除くため油泡沸器を用いる。

研 究 報 告

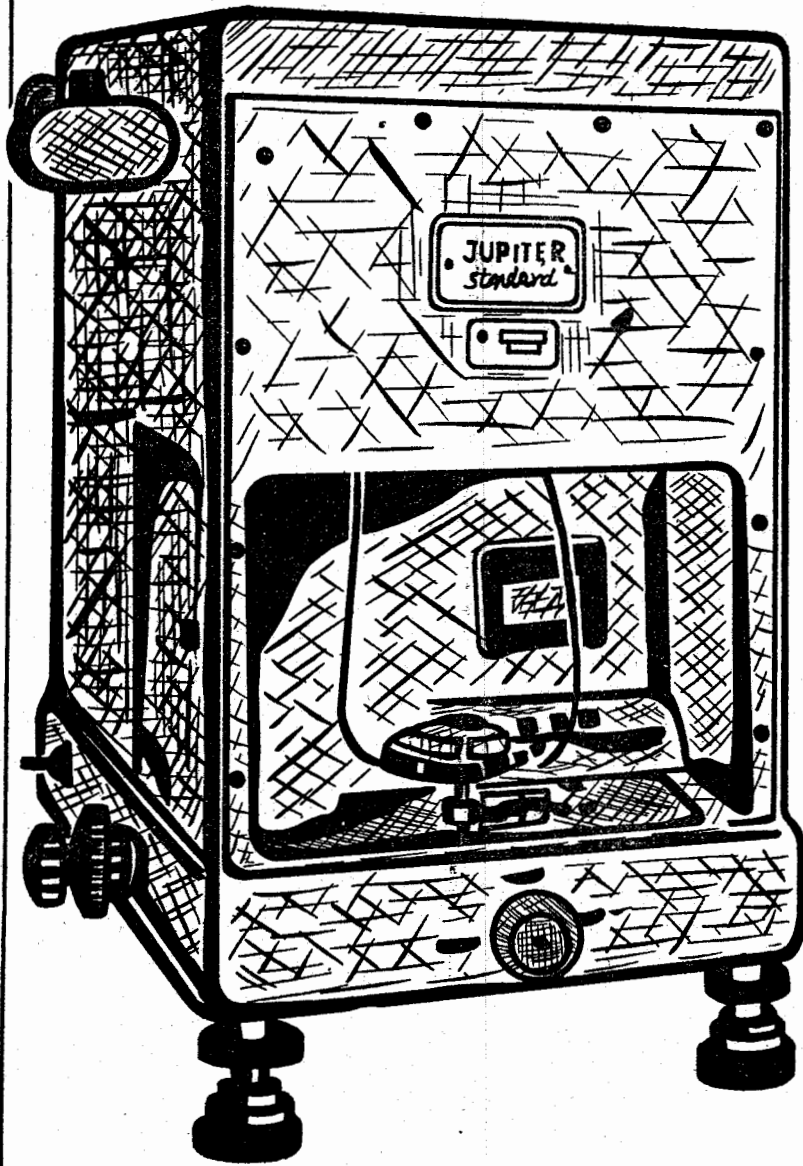
NH ₄ F-HF系溶融塩電解によるNF ₃ の製造	651
(京都大学工学部) 渡辺信淳・石垣 功・吉沢四郎	
クロム酸-重クロム酸電極の性質について	663
(九州大学工学部) 坂井 渡・清山哲郎	
(九州大学工業教員養成所) 三根剛四郎	
Bi-S系融体の電氣的・磁氣的性質について	675
(東北大学金属研究所) 渡 辺 治	
塩化物溶融塩中の白金のアノード分極特性	682
(横浜国立大学工学部) 高橋正雄・勝山吉久	
バナジウム酸化物より純金属バナジウムの製法について	709
(東北大学金属研究所) 竹内 栄・渡辺 治	
(昭和電工中央研究所) 渡辺英哉	
タンタルの溶融塩電解精製	719
(名古屋大学工学部) 桐 原 朝 夫	
○ (名古屋工業試験所) 中 川 一 兵	

特 別 講 演

輝焰について	729
(京都大学工学部) 功 刀 雅 長	
超高純金属について	733
(神戸製鋼所中央研究所) 浅 田 常三郎	

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やすい分銅加除ダイヤル
- 前面に集中表示される現写装置及び投影目盛窓
- 耐久性の大きいサファイア刃先使用
- 固体、液体比重測定装置付属

— 其他営業品目 —

自動化学天秤ジュピターオートマツト・天秤型高温粘度計
投影化学天秤DP-1型・微量天秤UDP-2R型

株式
会社

長計量器製作所

京都市上京区西洞院通上長者町下ル

電話 (44) 4463 (45) 4401

NH₄F-HF系溶融塩電解によるNF₃の製造

京都大学工学部

渡辺信淳・石垣功・吉沢四郎

1. 緒言

三フッ化窒素 (NF₃) は、常温では安定な気体である¹⁾ が、高温では酸化力が強く、ロケット燃料用酸化剤や、金属の溶接などに有用な効果があり、NF₃ 中のフッ素の酸化力をそのまま利用できる特長ある化合物である。したがって取扱いに注意を払わねばならない単体フッ素ガスを用いる分野において、安定で取り扱い容易なNF₃ の利用は将来大いに期待できる。

NF₃ の製法は種々あるが^{2)~4)}、電解法として、含窒素有機化合物、たとえばアニリン、ピリジン、尿素などの電解による方法が知られている^{4)~5)}。一方 O. Ruff, F. Luft^{2), 3), 6), 8)} は酸性フッ化アンモニウムの溶融塩電解によつてNF₃ を生成した。しかし、NH₄F-HF系の溶融塩電解の電気化学的な研究はほとんどなされておらず、またNF₃ 電解生成の際の反応機構については、全く解明されていない。本報ではKF+HF-NH₄F系溶融塩電解の陽極反応を解明し、工業的製造法を確立する。本研究には、定常的な方法として、定電流法にて電流-電位曲線を求め、非定常的な方法として過電圧の経時変化をシンクロスコープで追跡し、両法より電極反応パラメータを求めた。さらに赤外分光分析法とガスクロマトグラフ分析法により、陽極反応生成物を分析して両者より電極反応機構を考察した。

2. 実験方法

本実験では腐食を考慮して鉄およびフッ化エチレン樹脂により2種の電解ソウを製作した。生成ガスの分析を行なうことを目的とした電解装置を図1に示した。この電解ソウをオイルバスにて温度130°Cに保持し、炭素棒(2cmφ, 10cm)を陽極にソウの外壁を陰極とし、電流分布を一樣にするべくソウの底部を四フッ化エチレン樹脂の円板でしやへいした。また隔膜にて両極生成ガスを分離し、陽極ガスのみをNaF充てん塔を通してHFを除去した後、特別製赤外セルに採取し、赤外分光分析(波数4000~600 cm⁻¹)を行なつた。また同様の方法で陽極ガスをガスクロマトグラフにて分析した。

電極反応における陽極電流密度と電位の関係と過渡現象の研究に使用した電解装置を図2

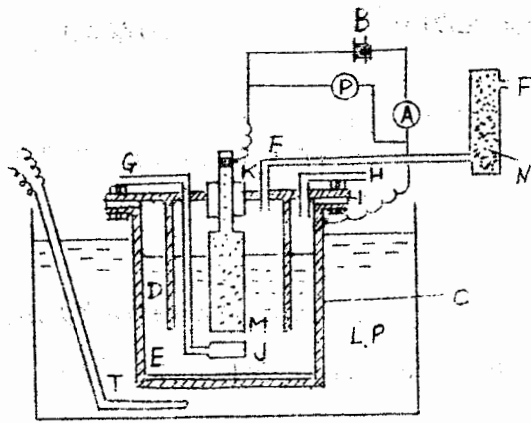
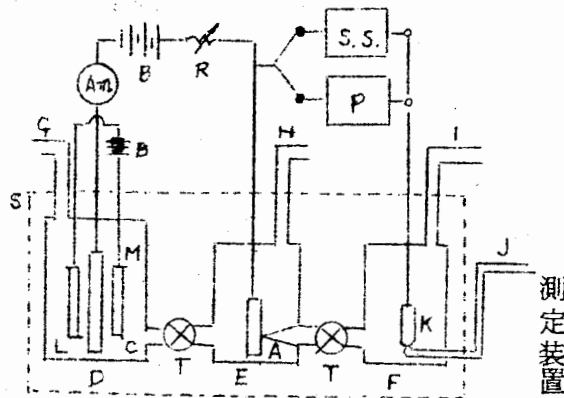


図1. 実験装置

- A : 電流計
- P : 電位差計
- B : 直流電源
- M : 陽極 (カーボン)
- C : 陰極 (電解ソウ外壁)
- D : 隔膜
- E : 電解浴
- J : 絶縁板 (四フツ化エチレン樹脂)
- T : 加熱器
- I : パツキング (四フツ化エチレン樹脂)
- K : 電極保持パツキング (四フツ化エチレン樹脂)
- G : ガス吹込み管
- F : 陽極ガス出口
- N : HF吸収塔 (NaF充てん塔)
- H : 陰極ガス出口
- L.P. : 流動パラフィン



- Am : 電流計
- B : 鉛蓄電池
- R : 可変抵抗
- S.S. : シンクロスコープ (日立V-101型)
- P : 電位差記録計 (島津製)
- A : 陽極
- C : 陰極 (カーボン)
- K : 照合電極 (Pt-H₂)
- L : 予備電解用陰極 (カーボン)
- M : 予備電解用陽極 (ニッケル)
- D : 陰極室
- E : 陽極室
- F : 照合電極室
- T : コック
- J : H₂ 吹込み管
- G, H, I : ガス出口
- S : 定温ソウ (air bath)

図2. 測定装置

に示す。この電解ソウは四フツ化エチレン樹脂と三フツ化塩化エチレン樹脂で製作し、陽極室、陰極室および照合電極室からなっている。各室間への拡散を防止するため、コック

のついた毛管にて各室を連結した。なお、透明な三フッ化塩化エチレン樹脂は陽極のガス発生状態を観察できるように陽極室の前後面のみに用いた。

陰極は炭素 (約 10cm^2) を用い、陽極 (2cm^2) としては炭素3種、黒鉛2種、白金の計6種を用い、炭素質の陽極の性質は表1に示した。また平滑白金線に水素を吹き込み水素電極とし、これを照合電極として使用した。電解浴 ($\text{KF} \cdot 2\text{HF}$) は 130°C に保つたエアース中の陰極室にて水分およびその他の不純物を除去するための予備電解を行なった後、所定量の NH_4F を添加し、電解浴を陽極室および照合電極室へ導入し電解を行なった。

表1. 陽極用炭素および黒鉛

記号	種類	備考
EG-1B(A)	炭素質	
EG-1B(B)	炭素質	少し黒鉛化している。
EG-10B	炭素質	EG-1Bより純度の高いもの。
EG-1G	黒鉛質	
EG-10G	黒鉛質	EG-1Gより黒鉛化している。

定常法による測定では一定電流で電解を行ない、定常状態に達したときの照合電極に対する陽極電位を真空管電圧計で測定した。また非定常法の場合は一定電流で電解した場合の電位の生長および崩壊の経時変化をシンクロスコープで追跡した。

3. 結果およびその考察

3.1. 陽極生成ガス

陽極生成ガスの赤外分光分析を波数 $4000\sim 600\text{cm}^{-1}$ の範囲で行なった。陽極生成ガスは、 $10^{-4}\sim 10^{-2}\text{A/cm}^2$ の範囲では電流密度に関係なく主として NF_3 であり、そのほか NO のピークがわずかに認められ、その他のピークは認められなかつた。

またガスクロによる分析では、 NF_3 、 NO のほかに F_2 が認められ、その量は電流密度が高くなるにつれて多くなつたが、主生成物は常に NF_3 であり、したがって本系における陽極反応は NF_3 生成が主反応であることがわかつた。

3.2. 陽極電位

本電極反応において、陽極の平衡電位と反応物質および生成物質の活量との間には、(1) 式の関係が示される。

$$E = E_0 + RT/n \text{ Fr} \cdot \ln (a_2/a_1) \quad (1)$$

ここに、 E_0 は標準電極電位、 a_1 は反応物質の活量の積、 a_2 は生成物質の活量の積 (この場合 $a_1 = a_{\text{NH}_4\text{F}} \times a_{\text{HF}_2^-}$ 、 $a_2 = P_{\text{NF}_3}$)、また $a_{\text{HF}_2^-} \approx 1$ 、 $P_{\text{NF}_3} \approx 1$ と考える。しかし NH_4F の活量係数が不明だから (2) 式のごとく仮定する。

$$a_{\text{NH}_4\text{F}} \approx c_{\text{NH}_4\text{F}} \quad (2)$$

前述の仮定と (2) 式の関係を用いると(3)式が得られる。

$$E = E_0 - 2.303 \cdot RT/n \text{ Fr} \log c \quad (3)$$

ここに、 $\text{KF-HF-NH}_4\text{F}$ 熔融塩系において KF は陽極反応に関与しないから

$c_{\text{NH}_4\text{F}}$ は NH_4F の HF の濃度とみなしうる。

さて、本系における陽極の電流密度-電位曲線 (図3) において、いわゆる残余電流直線から、はじめて偏倚する点の電位を分解電位 E とし、この分解電位と NH_4F の濃度との関係を 図4に示す。もし、この分解電位 E が前に仮定した(3)式の平衡電位を表わすものとすれば、その電位は濃度の対数に対して直線関係を示すはずであるが、

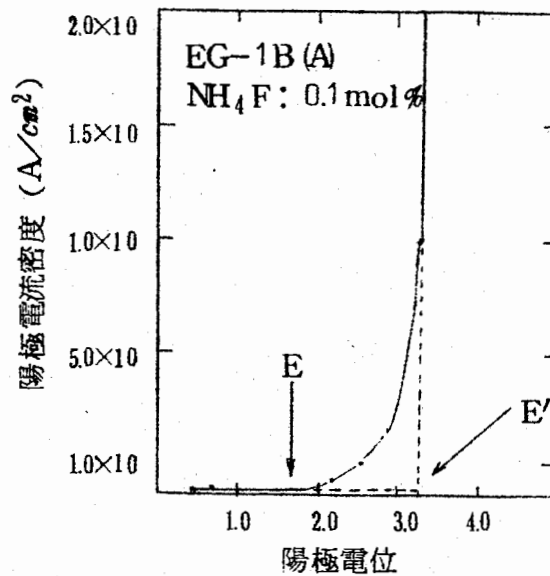


図3. 電位 E と E' の関係

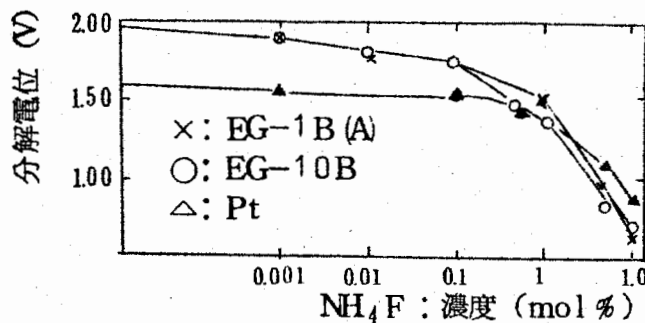


図4. 分解電位と濃度との関係

図より明らかなごとく、濃度が高くなるにしたがって直線からの偏倚は大きくなる。これは NH_4F の活量濃度を化学量論的濃度に等しいとおいた (2) 式の仮定と、

NF_3 とともにフッ素の発生反応

をも伴うことから、ここで求めた分解電位 E は単一反応の平衡電位ではなく、いろいろな反応の混成した、いわゆる混成電位であると考えられる。したがって、かゝる複雑な系での単一反応の平衡電位を測定するのは困難であるから、この分解電位 E を便宜上この系における平衡電位とみなし、本系の電極反応機構を考察するための過電圧の計算にこの分解電位 E を用いた。

3.3. 陽極過電圧

前節において求めた分解電位を基礎として、各電流密度における陽極過電圧 η を計算し、2, 3の電極について、陽極電流密度-過電圧の関係を求めた。その一例を図5に示した。図からわかるように電流密度が $10^{-4} \sim 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ の範囲内では Tafel 式の関係が成立する。すなわち、この範囲では $\text{KF-HF-NH}_4\text{F}$ 系溶融塩電解の陽極反応は活性化支配であると考えられる。これらの直線より Tafel 式の b 値と、交換電流密度 i_0 の値を表2に示した。これより b 値および i_0 値ともに NH_4F の濃度に関係なくほぼ一定であるとして、それらを平均した値を各電極について表3に示した。表のごとく、 b 値に関して炭素質電極5種はほぼ同じ値約 0.7 V であるが、白金電極のみは、炭素質電極に比べて小さい値 (約 0.3 V) を得た。一方、交換電流密度 i_0 の値は電極によりややばらついているが、これは分解電位を平衡電位とみなしたことから、真の表面積の値と表示面積との間に差があるためであろうと思われるが、そのオーダーは $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ の値とみなすことができる。

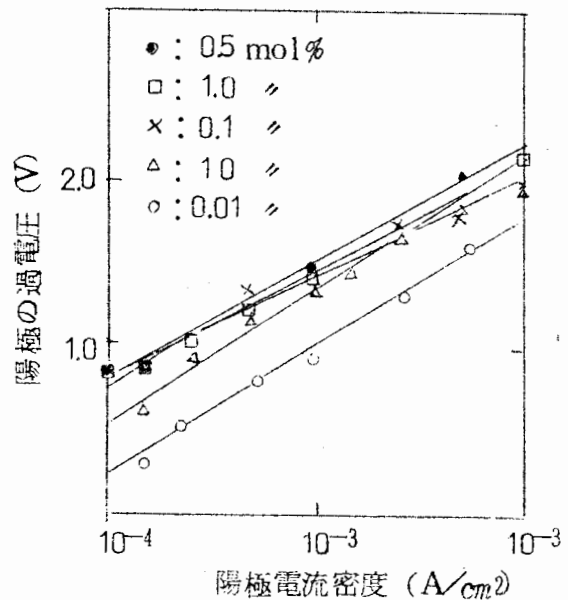


図5. 陽極電流密度と過電圧の関係 (EG-10 B)

表2. Tafel 式の b 値と i_0 の値

濃度 NH_4F (mol %)	b (V)	i_0 (A/cm^2)
0.001	0.52	8.5×10^{-5}
0.01	0.70	3.5×10^{-6}
0.1	0.73	9.3×10^{-6}
0.5	0.68	3.3×10^{-5}
1.0	0.63	2.0×10^{-5}

表3. Tafel式のb値と*i*₀の値

電 極	b (V)	<i>i</i> ₀ (A/cm ²)
EG-1B (A)	0.65	3.0 × 10 ⁻⁵
EG-1B (B)	0.66	8.9 × 10 ⁻⁶
EG-10B	0.71	7.4 × 10 ⁻⁶
EG-1G	0.68	5.2 × 10 ⁻⁵
EG-0G	0.75	5.1 × 10 ⁻⁵
Pt	0.27	1.5 × 10 ⁻⁵

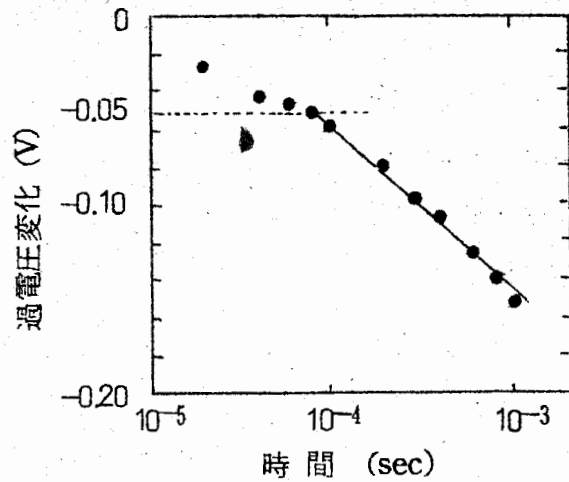


図6 陽極電位の経時変化

3.4. 陽極反応の過渡現象

一方、本熔融塩電解の際の過渡現象をシンクロスコープを使用して追跡した。一定電流で電解したのち、電流を切断した直後の電位の崩壊曲線を解析した。電流を切断する直前の過電圧の値から50 mV以上崩壊したのちの過電圧の値は時間と共に対数直線的に減衰し、図6に示すように過電圧と時間の対数との間には直線関係が成立する。電極反応が活性化支配である場合には、この直線のこう配 $-d\eta/d(\log t)$ が電極反応における Tafel 式の b 値に相当する⁹⁾ ので、これより b 値をもとめ、さらに崩壊曲線の時間 $t=0$ におけるこう配から交換電流密度 i_0 を計算した値を表4に示す。その値は電流密度に関係なくほぼ一定値であり、Tafel 直線より求めた値とよい一致を示す。また b 値がほぼ 0.2 V であるから、陽極反応の律速過程は1電子反応 ($b=RT/nFr$ において $T=(273+130)$, $n=1$ とすると $b \approx 0.16$ V) であるとして、陽極過電圧のうち、陽極反応 ($A \rightarrow B^+ + e^-$) に寄与する割合 ($1-\alpha$) も計算した。これらの値を各電極に

表4. 崩壊曲線より求めた b 値 i_0 値

電 極	NH ₄ F 濃度 (mol %)	陽極電流密度 (A/cm ²)	$-d\eta/d(\log t)=b$ (V)	i_0 (A/cm ²)
EG-1B (A)	0.001	2.5 × 10 ⁻⁴	0.19	2.4 × 10 ⁻⁶
〃	〃	5 × 10 ⁻⁴	0.22	5.4 × 10 ⁻⁶
〃	〃	1.1 × 10 ⁻³	0.21	1.8 × 10 ⁻⁶
〃	〃	2.6 × 10 ⁻³	0.28	4.3 × 10 ⁻⁶

注：電極；EG-1B (A), cNH₄F；0.001 mol % NH₄F (mol %)

表5. 崩壊曲線より求めた b 値と i_0 値

電 極	NH ₄ F濃度 (mol %)	$-d\eta/d(\log t)=b$ (V)	i_0 (A/cm ²)	$1-\alpha$
EG-1B (A)	0.01	0.18	7.4×10^{-6}	0.44
〃	0.001	0.23	3.5×10^{-6}	0.35
EG-10B	0.01	0.20	3.8×10^{-6}	0.40
〃	0.001	0.21	1.0×10^{-5}	0.38
Pt	0.001	0.23	6.2×10^{-5}	0.35

ついて表5にまとめた。b値に関しては、前節でTafel直線から求めた値と、ここで求めたb値とでは、炭素質電極ではかなりの差があり、白金電極のみがほぼ同じ値を与える。炭素質電極において、陽極の電流密度-過電圧の関係より求めたb値が約0.7Vという非常に大きい値となつたことについてつぎのように考える。電極反応により生じたフッ素原子は電極表面部分の炭素と共有結合性をおびた特異吸着をする。¹⁰⁾つまり炭素原子とフッ素原子とが結合して、電極表面はCF化合物におおわれて変化するため、電極反応における活性化過電圧が高くなり、b値が大きい値になつたものと考えられる。また表6と7

表6. 陽極電位が一定になるまでの時間

陽極電流密度 (A/cm ²)	陽極電位 (V)	過電圧 (V)	所要時間 (min)
2.5×10^{-6}	0.08	—	6.0
5×10^{-6}	0.15	—	5.4
1×10^{-5}	0.28	—	10.8
2.5×10^{-5}	0.48	—	19.8
5×10^{-5}	1.59	0.76	75.6
1×10^{-4}	1.88	1.05	13.8
2.5×10^{-4}	2.21	1.38	11.7
5×10^{-4}	2.42	1.58	11.7
1×10^{-3}	2.55	1.72	5.4
2.5×10^{-3}	2.72	1.94	5.4
5×10^{-3}	2.99	2.16	4.8
1×10^{-2}	3.38	2.55	4.8
2.5×10^{-2}	4.24	3.41	4.8

注：電極EG-1B(B) NH₄F: 10 mol % E=0.83Volt

表7. 陽極電位が一定になるまでの時間

陽極電流密度 (A/cm ²)	陽極電位 (V)	陽極過圧 (V)	所要時間 (min)
2.5 × 10 ⁻⁶	0.36		3.6
5 × 10 ⁻⁶	0.46		4.5
1 × 10 ⁻⁵	0.61		4.8
2.5 × 10 ⁻⁵	0.86	0.22	6.6
5 × 10 ⁻⁵	0.96	0.32	4.2
1 × 10 ⁻⁴	1.05	0.41	1.5
2.5 × 10 ⁻⁴	1.18	0.54	1.0
5 × 10 ⁻⁴	1.23	0.59	1.0
1 × 10 ⁻³	1.31	0.67	1.0

注：電極；Pt，NH₄F：0.1 mol%，E=0.64

には電流を通じはじめてから、陽極電位が一定になるまでの所要時間と電流密度との関係を示した。炭素質電極では白金電極に比べ一定の電位に達するまでにかかりの時間を要し、その間電位は徐々に上昇する。このことはKF・2HF溶融塩の電解におけるフッ素発生反応と同様に放電したフッ素原子が電極面の炭素原子に吸着して¹¹⁾、極表面は徐々に変化する。そのため電極面がある一定の性状を帯びるのにかなりの時間を要するためと思われる。白金電極の場合にも多少は似た傾向を示すが、炭素質電極の場合のように顕著ではなく、一定電位に達する所要時間は短い。すなわち、電極反応生成物による電極表面の変化の影響が少ないものと考えられる。したがって、白金極の場合にのみTafel式より求めたb値と崩壊曲線より求めたb値とがよく一致するものと思う。それゆえ炭素質電極のごとく、陽極反応によつて電極面に変化をうける電極では、b値としてこのような電極表面変化の影響が比較的少ないと思われる崩壊曲線より求めたc値を採用するが、陽極反応の本質を考える上に適当であろうと考えた。

つぎに電極と電解浴との電気二重層容量Cとその厚さ δ を求めるために、電流を通じた直後の電位の生長曲線をシンクロスコープを使用して求めた。電流をスイッチオンした直後には、二重層の充電電流のみが電極界面を流れるとしてこの電位の立上りのこう配から二重層容量Cを計算し、さらにこれを用いて二重層の厚さ δ を求め、¹³⁾ これらの値を表8に示した。これよりわかるように、同一の電極では電流密度に関係なくほぼ一定の値であ

表8. 二重層の容量とその厚さ

電 極	D_A (A/cm^2)	$C=dt/du \cdot i$ ($\mu F/cm^2$)	$\delta = \epsilon / 4\pi C$ (\AA)	η (V)
EG-1B (A)	1×10^{-4}	0.93	9.6	0.10
	5×10^{-4}	0.95	9.3	0.36
	1.1×10^{-3}	0.83	10.6	0.55
Pt	5×10^{-4}	70	0.13	0.24
	1×10^{-3}	72	0.12	0.29
	2.5×10^{-3}	69	0.13	0.39

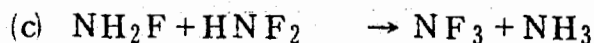
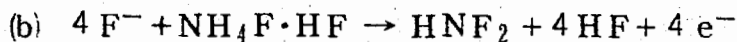
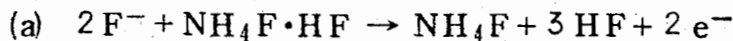
るが、炭素質電極と白金電極との間には、二重層容量に著るしい差があり、したがってその厚さ δ も非常に異なっている。これは炭素質電極では電極表面にフッ素化合物が生成するため、電解浴は非常にぬれにくくなるに対し、白金電極ではこのような性質をもたないから電解浴にぬれやすい。¹¹⁾したがって、このような電極にくらべると、電極表面に不活性な面積が増加して、その二重層容量の値は非常に小さくなる。したがって、この容量を用いて求めた二重層の厚さは炭素質電極では大きく、白金では小さな値となる。そしてこれらは電極の電解浴に対するフッ素の特異吸着、つまり炭素原子とフッ素原子が強い化学的な結合によつて電極表面性質を変え、炭素質電極では δ が非常に大きい値をとつたものと考えられる。

4. NF_3 生成機構

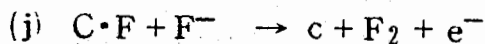
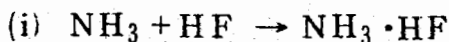
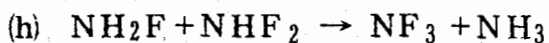
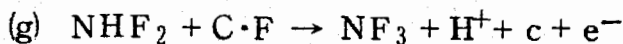
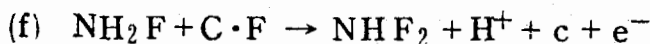
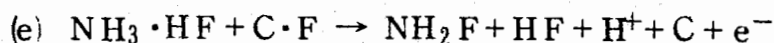
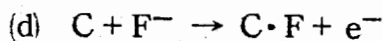
KF \cdot HF \cdot NH₄F系の熔融塩電解において、陽極材質として、炭素3種、黒鉛2種および白金の合計6種類の電極を使用して実験を行なつたが、電流密度 $10^{-6} \sim 10^{-2}$ A/cm²の範囲内では、それらの電極間には電極反応に顕著な相違は認められなかつた。ただ、白金極では、白金が電解浴に対してぬれやすいため、界面二重層の厚さ δ の値が炭素質電極に比べて非常に小さい値となつた。また電解により生成したフッ素原子が炭素原子と容易に吸着して結合するが、フッ素の電気陰性度が極めて高いためにフッ素が白金に特異吸着すなわち化学吸着をすることは考えられない。¹⁴⁾炭素質電極表面にできるこのフッ化炭素化合物は、フッ化黒鉛と同じく絶縁性があり撥水性を有している。したがって、電極表面部分がこのような結合によつて本来の炭素極と異なる挙動をし、陽極反応の活性化過電圧

にも影響を及ぼした結果、Tafel式より求めたb値は非常に大きい値となつたものと考えられる。しかしながら、陽極反応の過渡現象をシンクロスコープを用いて追跡した結果では、このような影響は比較的少なくなり、電極反応のパラメータであるb、 $(1-\alpha)$ およびnなどの値が炭素質電極、白金電極ともにほぼ一致する。したがつて、本系での陽極反応はいずれの電極においてもすべて同一の反応であると考えた。NH₄F・HF溶融塩の電解におけるNF₃発生反応の反応機構として、つぎのような機構が推定されている。¹⁵⁾

¹⁶⁾ ただしF⁻はHF₂⁻として存在するが簡単のためF⁻とした。



この場合、(a)の放電反応が律速過程であるとする、2電子反応であるから $b = RT/2(1-\alpha)F$ となり、 $\alpha = 0.5$ と仮定すると $b = 0.08V$ となる。同様にして求めると(b)では $b = 0.04V$ 、(c)では $b = 0.08V$ となる。本実験から求めたbが $0.2V$ であるから、上記の陽極反応機構と異なる機構を考えられねばならない。そこでこれらの反応機構を参照し、さらにKF・2HF系の溶融塩電解のフッ素発生反応¹⁰⁾をも参照して、つぎのように本電解の陽極反応機構を推定した。(Cは炭素極、C・Fは炭素極上に吸着したフッ素原子)



KF・2HF溶融塩電解のフッ素発生反応においては、その反応の律速過程は、つぎの(k)式で示されるごとく電極上に放電して吸着したフッ素原子とフッ素イオンとの放電反応



であるということが知られている。¹⁰⁾つまりフッ素イオンは容易に放電して電極上の吸着するが、CF上でのフッ素イオンの放電反応が律速となる。本系においても同様に(d)式の反応は容易に進行するものと考えてよい。一方、NH₄FはNH₃が溶媒和した形、NH₃・

HFと考え、これが (e), (f), (g) 式のごとくつきつきとC・F上でのアノード反応をしてゆくものと考えた。また、 NF_3 が最終フッ素化合物として得られる過程として (g) 式とともに (h) 式も考えられるが、 NF_3 生成反応の律速過程としては、 $b=0.2\text{V}$ という事実から (k) 式の $b=0.08\text{V}$), (e), (f), (g) 式のうちいずれかでなければならないが、実験結果を参照すると、(e) 式が NF_3 生成反応の律速過程となる。なぜならば、(e) 式の生成物である NH_2F は、最近の報告では遊離して得られた例がない。また O. Ruff ら⁸⁾ によれば、 $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ の溶融塩電解で NF_3 が生成するさいに微量不純物として NH_4F や HNF_2 を得たと報告し、また、M. Schmeiser ら¹⁷⁾ は無水フッ酸に $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ を溶解した液を電解した際に、 NF_3 や N_2F_2 とともに NH_2F が得たと報告^{8), 7)} しているが、その後の研究においては、これらの電解において、 NH_2F や HNF_2 は得られないと報告している。^{18), 19)} 本実験の分析でも、陽極生成ガス中には、 NF_3 , F_2 , および NO のほかは NH_2F も HNF_2 も認められていない。したがって、かかる見地より (e) 式により生じた NH_2F は (f) 式にしたがつてすみやかに反応し HNF_2 になるものと考えられる。つまり (f) 式の反応は容易に進行するので、(f) 式の反応を律速過程であるとは考え難い。つきに HNF_2 は比較的安定な物質であり、電解法によらない他のいろいろな方法で生成している^{7), 19)~21)} が、著者らが行なつた陽極生成ガスの分析においても、その存在が認められなかつたことより考えて、(g) 式の反応も同様にすみやかに進行するものと考えてよい。したがって、以上のことより NF_3 発生反応では (e) 式が反応がその律速過程であると考えるのが妥当である。陽極生成ガス中のフッ素ガスは電流密度が高くなつた場合、つまり陽極電位がフッ素ガスは電流密度が高くなつた場合、つまり、陽極電位がフッ素発生電位¹⁰⁾ の 1.9V に達した場合に、(j) 式にしたがつて発生するものと考えられる。陽極生成ガス中のフッ素ガスの量は電流密度が高くなるにつれてその量も増加している。これは電極表面近傍への $\text{NH}_3\cdot\text{HF}$ の電極への供給速度が電極反応速度より遅くなるため、電極上C・Fと電極近傍の HF_2^- が (j) 式の反応によつて一部生じたものと考えられる。それゆえ陽極の電流密度が 10^{-2}A/cm^2 以上になると、もはや Tafel 式は成立せず他の過電圧、すなわち $\text{NH}_3\cdot\text{HF}$ の拡散や濃度こう配に基因する拡散過電圧や濃度過電圧が支配的となる。これについては次報で述べることにする。

本研究は日本カーボン株式会社の援助によつて進めた。ここに感謝申し上げます。

(昭和39年9月18日受理)

文 献

- 1) C.B.Colburn, "Advances in Fluorine Chemistry", Vol. 3, London Butterworths, p.92 (1963).
- 2) O.Ruff, J.Fisher, F.Luft, Z.Anorg.Allg.Chem. 172, 417 (1928)
- 3) O.Ruff, E.Geesel, Ber. 36. 2677 (1903).
- 4) J.H.Simons et al., Trans. Electrochem. Soc. 95. 47 (1949).
- 5) J.H.Simons, U.S. Pat. 2,490,098. 2,490,099 (1949).
- 6) O.Ruff, E.Hanke, Z.Anorg.Allg.Chem. 197. 394 (1931).
- 7) S.I.Morrow, D.D.Perry. M.S.Cohen, C.Schoentelder, J.Am.Chem. Soc. 82, 5301 (1960).
- 8) O.Ruff, L.Staub, Z.Anorg.Allg.Chem. 198, 32. (1938).
- 9) W.R.Busing, J.Chem.Phys. 20, 1129 (1952).
- 10) 渡辺信淳, 井上守, 吉沢四郎, 電化 31, 762 (1963).
- 11) 渡辺信淳, 小山義之, 吉沢四郎, 電化 31, 756 (1963).
- 12) J.O'M. Bockris, J. Electrochem. Soc. 99, 196 (1952).
- 13) F.P.Bowden, Disc. Faraday Soc. 1, 91 (1947).
- 14) D.Grahame, Soviet Electrochemistry 1, 5 (1961),
- 15) 島田俊雄, 日本カーボン内地留学研究報告 (1962).
- 16) 西崎俊造, 京大卒論 "NF₃の製造に関する研究" (1963).
- 17) M.Schmeiser, P.Sartori, Angew.Chem. 71, 523 (1959).
- 18) A.B.Burg in "Fluorine Chemistry", edited by J.H.Simons, Vol. 1, p.88 (1950), Academic Press. New York, N.Y.
- 19) A.Kennedy, C.B.Colburn, J.Am.Chem. Soc. 81. 2906 (1959).
- 20) J.P.Freeman, A.Kennedy, C.B.Colburn, J.Am.Chem. Soc. 82. 304 (1960).
- 21) E.A.Lawl and J.Q.Weber, J.Am.Chem. Soc. 81, 4755 (1959).

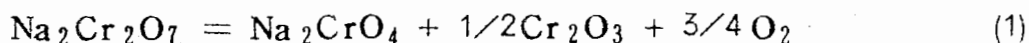
クロム酸 - 重クロム酸電極の性質について

九州大学工学部 坂井 渡 清山 哲郎

九州大学工業教員養成所 三 根 剛四郎

1. 熔融重クロム酸ナトリウム-クロム酸ナトリウム系の熱分解平衡

熔融重クロム酸ナトリウム (以下Dと略記する) は(1)のように熱分解して酸素を放出し、クロム酸ナトリウム (以下Cと略記) と酸化クロムを生じる。



この平衡については Flood らの報告¹⁾があるが、われわれがさきに行なつた予備の実験によれば、分解平衡値は少なくとも500℃以下では Floodらの値よりもかなり低いものようであつた。この平衡を確かめることは、DおよびCの生成遊離エネルギーを求める資料としても必要であるため、Floodらといくらか異なつた方法によつてこの系の熱分解平衡の測定を行ない、その結果を検討した。

1.1. 熱分解平衡の測定

1.1.1. 実験方法

シリカスプリング熱天秤を用い、所定温度に保ちながら、スプリングの伸びが長時間(変化に要した時間の約3~5倍)一定値を示すような状態に達したのち冷却して、試料の組成を化学分析によつて定めた。(1)の分解平衡において酸化クロムは固体であり、その液相への溶解度は、他の重金属酸化物の熔融酸素酸アルカリへの溶解度がきわめて小さい²⁾のと同様に小さいものと思われるので、Floodらと同様、特級重クロム酸アンモニウムを熱分解により製した酸化クロムを加熱前の試料に過剰に加えて、実験中常に飽和状態を保たせるようにした。(1)の平衡定数Kは、各成分の活量をa、溶液中のモル分率をNで表わすと、

$$K = a_C \cdot a^{1/2}_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \cdot p_{\text{O}_2}^{3/4} / a_D \quad (2)$$

で示されるが、上の理由から、 $a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 1$ 、 $N_C + N_D = 1$ とすると、見かけの平衡定数 $K' = N_C \cdot p_{\text{O}_2}^{3/4} / N_D$ (3) は、実験中の酸素分圧と平衡に達した試料の組成とから求められる(以後、 N_C を分解率と呼ぶことがある)。白金ルツボに0.4~0.5gの乾燥Dおよび少量の酸化クロムを入れ、化学天秤で秤量(この重量をaとする)後、熱天秤中につるして酸素中で測定温度まで加熱する。平衡達成後、ルツボを速やかに冷却し、化

学天秤で秤量(この重量b)後、試料全部を水溶液として滴定により分析した。

D-Cのような、主体金属の酸化数が等しく、共に酸化性を有し、共役の酸塩基であるような物質の混合物中のそれぞれの定量には、それに相応した配慮を要するが、分析法として次のようなものが考えられる。(a)重量法・熱分解式(1)に従い、分解によつて放出した酸素の重量を(a-b)から知り、これから分解率を求める。Floodらはこの方法によつてゐるが、われわれの実験によれば熱分解の途中に発生する酸素気泡のため、内容の試料が飛散することがある。それ以外にも白金ルツボの器壁を伝つて外に出る傾向があつた。そのようなはつきりした原因がない場合にも、この重量法によつて得た結果が他の定量法の結果と異なるときがあり、だいたいかなり過大な値を与えた。さらにFloodらは、平衡値に達した後でも引き続き僅かずつの重量減少があり、これは何らかの蒸発によるものとしているが、本実験ではそのような変化は認められず、一定示度を保つた。そこで、示度は単に長時間一定を保つ点をもつて平衡に達したことを認める意味にとどめ、後記の滴定法によつて、組成、分解率を決定した。(b)沈殿法。これは混合溶液に塩化バリウムを加えてクロム酸バリウムを沈殿させ、原液のDに当量生じる塩酸を中和滴定する方法であるが、Floodら³⁾が実験して誤差の大きいことを認め採用していないので、本実験にも用いなかつた。(c)比色法、光度滴定法、PH滴定法。これらについてもいくらか実験したが、種々不都合な点があり、深くは検討していない。(d)電位差滴定法。 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ と CrO_4^{2-} との酸化還元電位の差を利用するもので、実験の際に用いる程度の濃度で、既知量のDおよびCを種々の割合に混合した標準溶液を0.01~0.02規定の水酸化ナトリウム規定液で滴定した結果、当量点で電位が急変し、ほとんども1%以内の絶対誤差でDを定量できることが分つた。

当量点決定に必要な程度まで滴定した被検液は、濃塩酸で酸性としたのち、常法のヨードメトリーによりチオ硫酸ナトリウム規定液でD+Cを定量した。

これで試料中のDおよびCのモル数が分るから、(1)式から酸化クロムの量も分り、これら3者の重量の合計 b' はbに等しくなければならない。その比較は表1の b'/b の欄の通り、ほとんど1%程度の誤差で一致し、標準試料液による検定と共に、この方法による組成決定が正しいことを示している。

1.1.2. 実験結果

前節のようにして得られた熱分解平衡の各温度における分解率および見かけの平衡定数 K' を表1に示す。表の中で“平衡確認時間”とは、所定の温度に達した時から起算して、

表1. 熱分解平衡の測定結果

温度 (°C)	平衡確認時間	分解率Nc(%)	b'/b	Nc平均値(%)	K'
400	7 ~23	2.7	0.98	2.7	0.03
〃	8 ~28	2.6	1.02		
450	4 ~21	5.7	0.98	5.6	0.06
〃	5 ~26	5.7	0.99		
〃	6 ~23	5.3	0.98		
500	6.5 ~20	12.1	1.00	12.2	0.14
〃	4 ~18	12.4	0.98		
〃	5 ~19	12.2	0.99		
550	4 ~20	24.0	0.99	23.4	0.31
〃	1.5 ~22	22.8	0.98		
〃	6 ~23	23.5	1.00		
600	7.5 ~23	36.2	1.00	33.5	0.50
〃	5 ~22	30.9	1.00		
〃	4 ~22	33.2	1.00		
〃	4.5 ~19	33.8	0.99		
650	6 ~22	49.8	1.01	49.5	0.98
〃	6 ~17	49.8	0.98		
〃	6 ~21	49.2	0.99		
〃	5 ~20.5	49.1	0.99		
700	5 ~20	64.4	0.98	63.3	1.72
〃	4 ~23.5	62.8	0.99		
〃	4.5 ~20	63.5	0.99		
〃	6 ~21	62.4	0.98		

熱天秤の示度が一定し、1目盛以上の変化が認められなかつた時間の範囲を表わすものである。

真の平衡値を確認するには、逆反応をも測定して両方向から等しい結果に達することを確かめるのが常道であるが、この場合逆反応は非常に反応速度が小さく、Floodらも試みて成功しなかつたし、本実験でも信頼できる値を得られる見通しが立たなかつたので、行なっていない。

さらに酸素の分圧を変えて、たとえば空気雰囲気中で実験することは、平衡の確認のみならず活量係数の推定にも有効であるとみられるが、これについては後の状態図との関係もあり、その項で説明する。

1.2. 状態図

1.2.1. 目的および意義

1.1.のD-Cの熱分解平衡は両者が溶液を作っていることを前提としているので、この点に関してD-C系の状態図から検討してみた。たとえばD-C系が図1のような状態図を作るものとする、独立成

分は3で、相の数は初晶線よりも上の部分では、D-C混合溶液、酸化クロムの固体、酸素の気相の3となり、したがって自由度は2、すなわち一定温度、一定酸素分圧下では液相組成が決まる。そこで平衡点がAのような位置にある場合には、実験によりその値が得られる。しかし、平衡組成が液相内部になく、たとえば計算上Bに相当するような場合には、最初液相内のAのような組成から出発しても、分解が進んで初晶線bに達すると、Cが固相として析出し始めて自由度1を減じ、液相の組成

はbの値に止まったままその量を減じ、最後には全部分解して固相のCとなってしまうはずである。そのため、冷却後試料を分析した結果ではCだけが検出されることになり、實際上平衡点Bの組成は分らない。このような意味から状態図に対して1.1.で得られた分解平衡値がどのような位置関係にあるかを検討する目的で以下の実験を行なった。

1.2.2. 実験方法

(i) 熱解析 電気炉中の30 mlの白金ルツボ中に約10gの試料(1.1.と同様にして製し、微粉碎してよく混合したD、Cおよび Cr_2O_3 の混合物)を入れ、試料のほぼ中心に白金-白金ロジウム熱電対を直接挿入して、その熱起電力を記録計で記録した。クロ

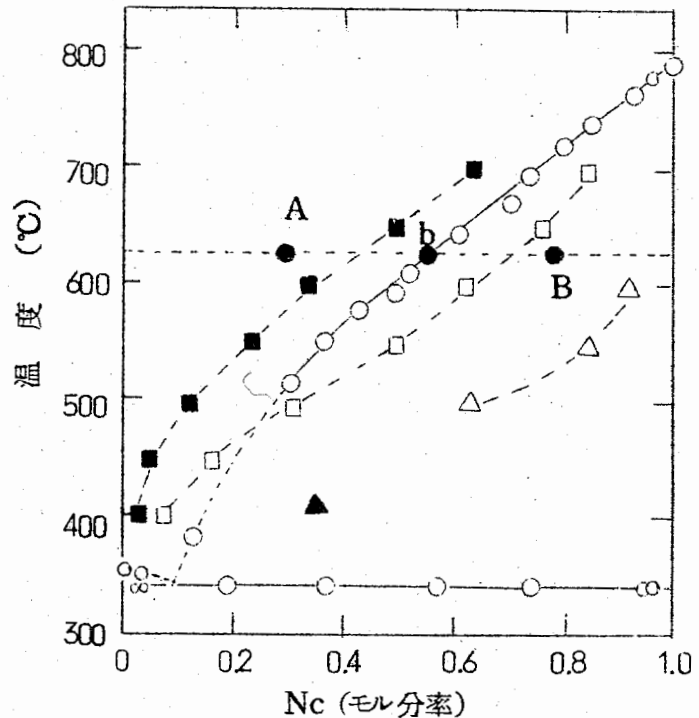


図1. D-C系の状態図と熱分解平衡

- : 熱解析測定値, ■: 熱分解平衡測定値 ($p_{\text{O}_2}=1\text{atm}$),
- : 熱分解平衡計算値 ($p_{\text{O}_2}=0.21\text{atm}$),
- △: 熱分解測定値 ($p_{\text{O}_2}=0.21\text{atm}$),
- ▲: 熱分解平衡測定値 (Floodら, $p_{\text{O}_2}=0.21\text{atm}$).

メル-アルメル熱電対は高温では試料と反応する可能性があるので、350℃以下でだけ用いた。昇温あるいは冷却曲線に熱効果による変曲点が認められた直後、急冷して試料の組成を1.1と同様にして分析して定めた。測定曲線の例を図2に示す。測定はいずれも空気雰囲気中で行なった。

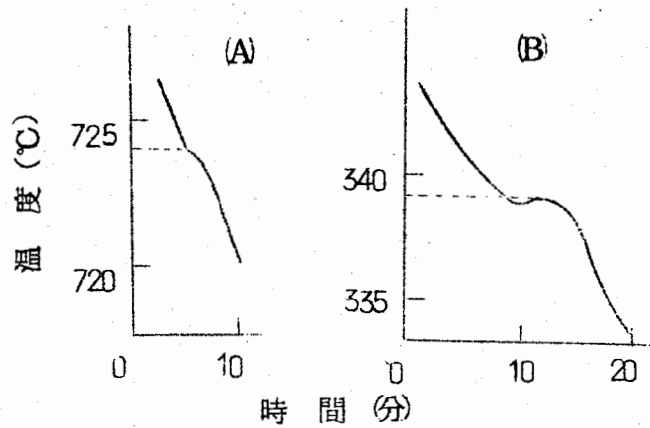


図2. 初晶線〔(A), $N_C=0.806$ 〕および共晶凝固点〔(B), $N_C=0.746$ 〕測定曲線の例

(ii) X線回折. DおよびC

(いずれも無水塩および含水塩)

と Cr_2O_3 との回折像を、粉末法により $2\theta=15\sim40^\circ$ の範囲でとり、冷却後の試料も粉碎し同様にして比較し、別の回折像が現われるかどうかを検した。

1.2.3. 実験結果

(i) 熱解析

- (a) 融点 D 352° (356.7°)*
C 794° (792°)

*カッコ内は文献値⁴⁾

(b) D-C共晶凝固点 結果は表2の通りで、これによるといずれも339~341℃付近において共晶点が認められた。

(c) 初晶点 結果を表3に示す。 $N_C: 0\sim0.3$ の範囲では初晶点の検出が困難であったので、約520℃以下の初晶線の信頼性は低い。たゞ2.の起電力測定の際、380℃で N_C 約13%付近で飽和するように思われたので、かりにそれをこゝにも採用した。これらの結果を図1に示した。

(ii) X線回折 加熱後の試料にも最初と異なる回折像は現われなかつたので、このような系が加熱によつて別の結晶体を造ることは考えられない。

1.3. 考 察

以上の酸素雰囲気中の熱分解平衡と、D-C系の状態図とを同一図上に比較すると図1のようになり、400~700℃の間で酸素雰囲気中では平衡点を得られるが、 K' 一定として $p_{O_2}=0.21\text{ atm}$ に対する N_C を計算すると口で示す値となつて実際に空気雰囲気中

表2. 共晶凝固点

組成 N_c (%)	凝固点 (°C)
3.3	339
3.3	339
3.6	340
19.2	341
37.6	341
57.2	340
74.6	339
95.7	339
96.8	339

表3. 初晶点

組成 N_c (%)	初晶点 (°C)
0.0	352
3.3	351
30.6	517
36.4	552
43.6	581
49.8	596
52.2	610
61.3	643
71.2	671
74.6	697
80.6	724
85.5	740
93.0	767
96.8	780
100.0	794

で平衡点を求めることは少なくとも 500°C 以上では不可能なことが分る。空気雰囲気中での実験値は△の通りで、いずれもかなり長時間でも熱天秤は一定値を示さないま

ゝ中止して分析した値であるが、上の傾向を実証するものと思われる。

Floodらは 405°C 空気雰囲気中で $N_c=0.35$ を得、酸素雰囲気中とほとんど等しい K' を得たと述べているが、この点▲は明らかに C の固相析出の範囲内であり、これは先に述べた意味から不合理である。

このように実験方法および状態図から考察して、Floodらの得た分解平衡値よりも本実験の結果がより合理的で信頼性のあるものと考え、 $1/T$ と $\log K'$ との関係を求めると、図3のように 400~700°C の間ほとんど直線となりその傾斜から求めた (1) の分解熱は 17.8 K cal/モル となつて、Floodらの 9.6 K cal/モルの 2 倍に近い。なお K' から

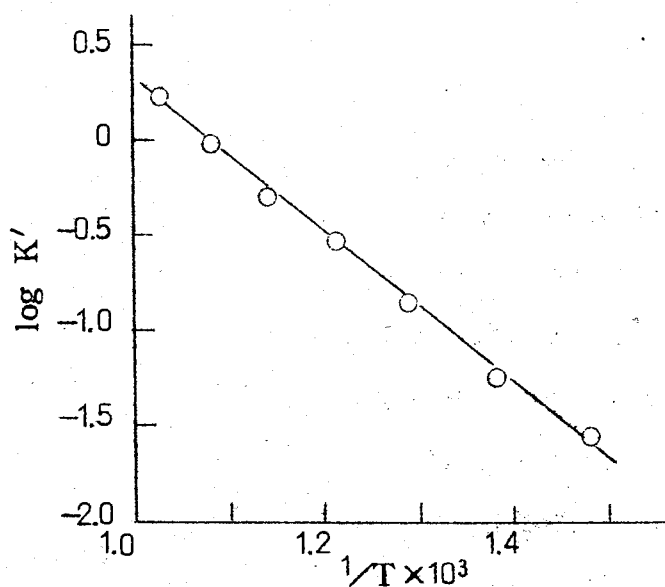


図3. $\log K'$ と $1/T$ との関係

Kを求めるには,

$$K = (N_C \cdot P_{O_2}^{3/4} / N_D) \cdot (\gamma_C / \gamma_D) = K' (\gamma_C / \gamma_D) \quad (4)$$

γ : 活量係数. において近似的に

$$RT \ln \gamma_D = \lambda N_C^2, \quad RT \ln \gamma_C = \lambda N_D^2 \quad (5)$$

なる関係があり, この λ は

$$RT \ln K' = RT \ln K + \lambda (N_C^2 - N_D^2) \quad (6)$$

から求められるが, Floodらの結果からすると λ の値は約 300 cal^6 で小さく, この系の理想溶液からのズレはさほど大きくないと見られる。本実験でも同一温度で P_{O_2} を変えて測定し λ を求めることが必要であるが, $P_{O_2} = 1 \text{ atm}$ の分解平衡点が比較的初晶点に近いので, この狭い範囲で信

頼性ある λ を求め得るかどうかは疑問であり, やはり理想溶液に近いと見て大過ないものと考えた。そこで K' を K に等しいものと仮定して, 各温度における K' の値と,

$$\begin{aligned} & \text{Cr}_2\text{O}_3 \text{の生成自由エネルギー} \\ & \Delta G^\circ = -273,400 - 2.42 \\ & T \ln T + 1.225 \times 10^{-3} T^2 \\ & + 257 T^{1/2} + 8.150 T^5 \end{aligned}$$

とから, 測定各温度におけるDとCとの標準生成自由エネルギーの差を求めたのが図4で, 温度に対しほぼ直線関係にある。しかし, D, Cい

れかの生成自由エネルギー値がないので, 個々の値は現在のところ求め得ない。

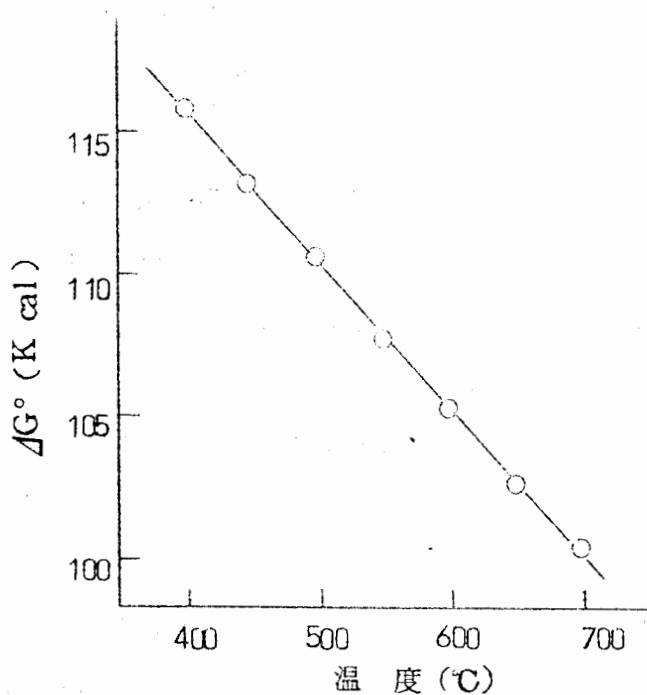
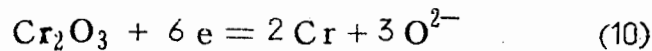
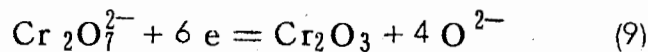
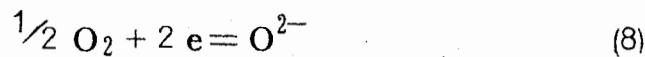


図4. $\Delta G^\circ = (-\Delta G^\circ_{Na_2Cr_2O_7}) - (-\Delta G^\circ_{Na_2CrO_4})$ と温度との関係

2. 熔融重クロム酸ナトリウム-クロム酸ナトリウム系中の電極電位

熔融D-C系には(1)のような熱分解平衡のほか, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{O}^{2-} = 2\text{CrO}_4^{2-}$ (7)

のような酸塩基平衡や、たとえば



のような酸化還元平衡も考えられる。したがって、このような系の中に挿入された不活性電極がどのような性質の電位を示すかを知ることは、それによつて系の性質を研究しようとする上からも重要である。

Floodら³⁾は1000℃において Na_2SO_4 - Na_2CrO_4 系中の白金電極が(7), (8)に従う酸素電極として挙動することを示したが、われわれは500℃以下におけるD-C系中の電極の性質について若干の実験を試みた。

2.1. 実験方法

密閉器中の白金ルツボに試料を入れ、雰囲気 を定めて溶融し、熱電対および電極を挿入した。照合電極はテレックスを隔膜とする塩化銀電極、測定電極には白金テープのほか、電熱用ニクロム線、銅線上に硬質クロムメッキしたものをを用いた。浴の調製および組成決定は1と同様である。

電位測定にはガラス電極pHメーターをmV計として用い、約1時間±1mV以内で一定を保つた値をとつた。

2.2. 実験結果

(i) 500℃酸素雰囲気中での浴組成と測定電位差との関係を表4に示す。電位はいずれも照合電極に対して測定電極が貴である。測定電極には白金を用いた。電位差は N_c の増加と共に減少している。

雰囲気(吹き込み気体)を酸素から空気に変えると電位差は低下して一定値を示し、酸素に戻すとふたたび上昇して最初の電位に復そうとする。その電位の変化量は一般に N_c の大きいものが大きいようであるが、はつきりした傾向はなく、 N_c 20%以上の2例において21~22mVであつたほかはすべて10mV以下であつた。

加熱前後の組成を比較すると、 N_c 約12%を境として、それ以上のものは減少し、以下のものは増加しており、加熱により約12%の組成に近づこうとする傾向が認められる。これは1.での分解率12.2%と一致する。

表4. 電位差測定値 (500℃)

Nc (%)		電位差(mv)
添加量	分析値	
0.0	4.1	367
0.0	5.3	370
5.0	6.2	360
0.0	7.5	360
9.0	9.3	325
9.0	9.7	320
0.0	10.0	330
10.0	11.3	315
15.0	11.9	312
17.1	15.0	300
17.5	16.1	299
20.0	18.6	289
30.0	22.0	264
30.0	29.4	260

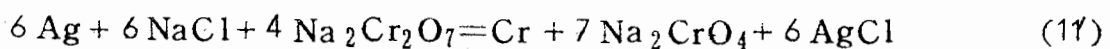
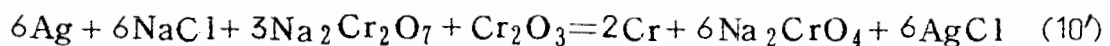
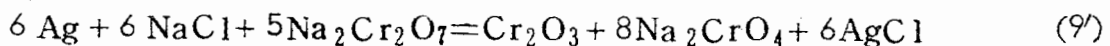
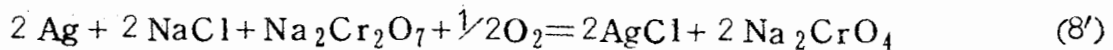
表5. 電位差測定値 (380℃)

Nc (%)		電位差(mv)
添加量	分析値	
0.0	0.7	560
2.5	2.2	499
5.3	3.5	455
7.2	6.7	430
8.8	7.3	420
10.9	10.1	397
15.7	13.1	383
24.5	13.6	386
19.0	15.7	386

(ii) 380℃, 結果を表5に示す。測定極には白金を用いたが、ニクロム線、クロムメッキ線を用いてもほとんど同じ結果が得られた。Cを添加しない系について雰囲気酸素から空気に変えたが、電位差には変化は見られなかった。分析組成 Nc 13.1~15.7% で電位がほとんど変化しないのは、約13%でCが飽和したものと見られる。

2.3. 考 察

電極反応としては前記(8)~(11)のようなものが考えられるが、これらの電極反応を照合電極のそれと組み合わせると、測定された電池の起電反応としてそれぞれ(8')~(11')が得られる。



これらの式から得られる計算値を実測値と比較できると電極反応の決定に有力であるが、それには測定温度における各成分の生成自由エネルギーの値が必要である。その中でDおよびCの値に信頼できるものがない。1.によつて両者の差は求められたが、上式に見るよ

うにここでは個々の値が必要である。

次に実験条件による起電力の変化を考える。酸素分圧によつて (1) の熱分解平衡は当然移動するはずであるが、実験結果が示すとおり、分解平衡値以外の浴組成においても、それぞれ異なつた。しかも、時間的にはかなり安定な起電力が得られることから、浴中での平衡は容易に達成されないものと考えられる。そこで酸素分圧の測定値におよぼす影響としてここでは (8) について考える。

(8) ~ (11) において a_D, a_C, p_{O_2} , 以外の活量はすべて一定として $^{\circ}E$ にくり入れると、それぞれの起電力は (8'') ~ (11'') で表わされる。ただし、1. 3. で述べたように D-C 混合系をここではかりに理想溶液として D, C の代りにそれぞれ N_D, N_C を用いる。

$$\begin{aligned} E(g) &= ^{\circ}E(g) + (RT/2F) \ln(N_D \cdot p_{O_2}^{1/2} / N_C^2) \\ &= ^{\circ}E(g) + (RT/6F) \ln(N_D^3 \cdot p_{O_2}^{3/2} / N_C^6) \end{aligned} \quad (8'')$$

$$E(g') = ^{\circ}E(g') + (RT/6F) \ln(N_D^5 / N_C^8) \quad (9'')$$

$$E(lf) = ^{\circ}E(lf) + (RT/6F) \ln(N_D^3 / N_C^6) \quad (10'')$$

$$E(lf') = ^{\circ}E(lf') + (RT/6F) \ln(N_D^4 / N_C^7) \quad (11'')$$

(8'') について酸素分圧の影響を見ると、同一浴組成において酸素を空気 ($p_{O_2} = 0.21$ atm) に変えると、起電力に 500 °C で 26.0 mV, 380 °C で 22.0 mV の低下を生ずるはずである。380 °C で D 単独から出発した場合には全く変化なかつたので一応除外して 500 °C について見ても、この理論値に近い変化を示すのは N_C が 0.2 以上の領域だけで、他はすべて理論値の 1/2 以下である。この点から、これらの比較的低温では完全な酸素電極としては動作していないと考えられる。しかし 500 °C で なおいくらかの酸素応答性があることは、酸素電極反応と他の反応との混合電位か、あるいは (1) の熱分解反応が酸素分圧の変化によつてある程度までかなり迅速に移動するものとすれば解釈できる。

次に (8) ~ (11) の各反応の平衡電位を示すものとした場合について、浴組成による起電力の変化を見ると、(8'') ~ (11'') において係数はすべて $RT/6F$ であるから、縦軸に起電力、横軸にそれぞれの分数の常用対数をとると、測定値は 500 °C で傾斜 25.6 mV, 380 °C で 21.6 mV の直線とならねばならない。測定値をプロットしてみると 図 5, 6

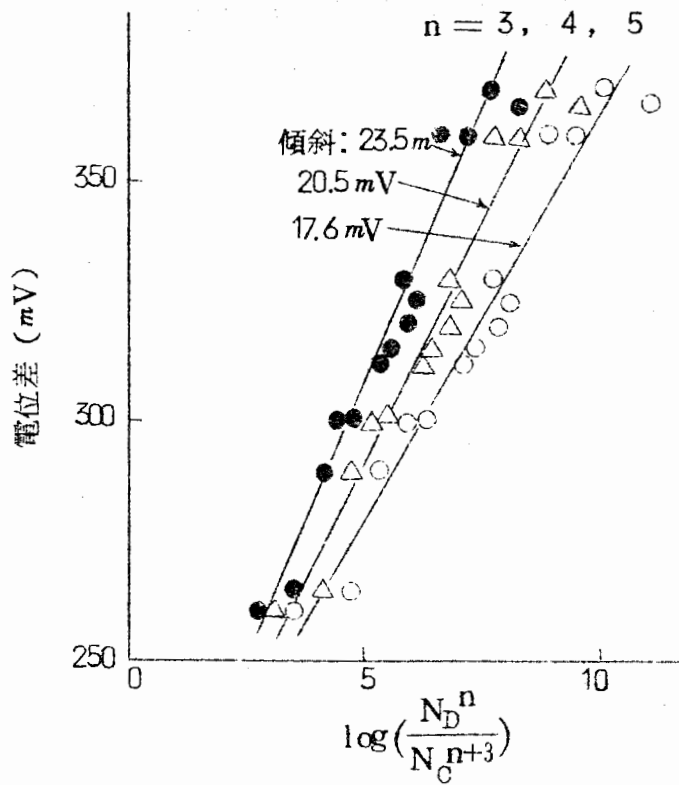


図5. 浴組成と電位差との関係 (500°C)

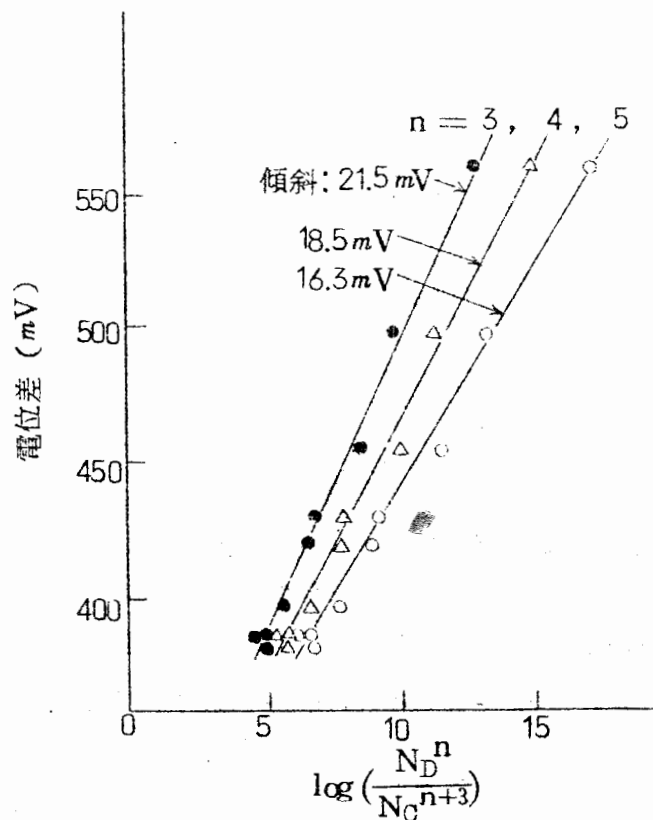


図6. 浴組成と電位差との関係 (380°C)

のようにパラツキが大きいので断定できないが、500°C、380°Cとも $\log(N_D^3/N_C^6)$ の傾斜が比較的理論値に近い。すなわち (8) の酸素電極反応または (10) の $Cr_2O_3 - Cr$ の酸化還元反応に相当する。(9) の反応とすれば、実測値の傾斜は理論値とかなり差がある。(8) (9) の混合電位の可能性について検討すると、(8) と (9) とから (1) の熱分解平衡式が得られる。したがって、両反応の電位-組成曲線は分解平衡組成において交わり、実測値は両曲線の間になければならない。作図の結果は図7、8のようであり、図5、6から予想されたとおり、中間よりもむしろ (8) の理論線に近い。しかし、不完全な酸素応答性があることはこのような混合電極の成立を推定させる。そしてもし (8) と (9) との混合電極であれば、熱分解平衡組成においてその温度特有の一定電位を示すものと考えられる。

(昭和39年10月3日受理)

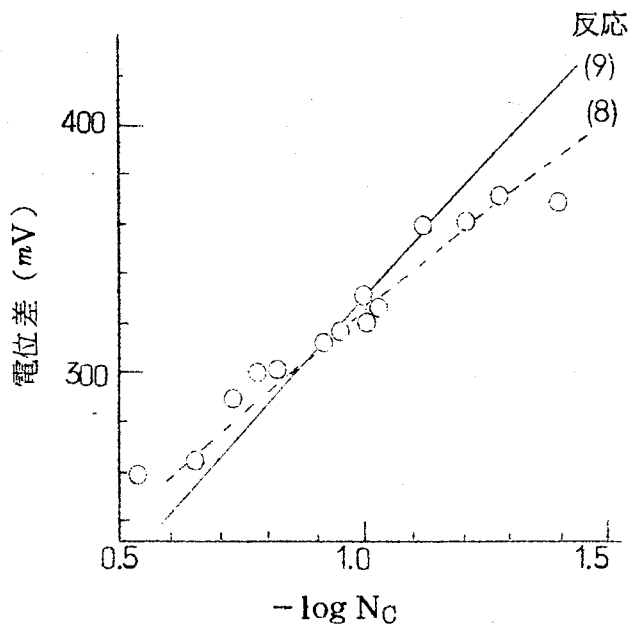


図7. 理論値の傾斜と測定値との比較
(500°C)

文 献

- 1) H. Flood, A. Muan, Acta Chem. Scand. 4, 364 (1950).
- 2) D.G. Hill, B. Porter, A. S. Gillespie, Jr, J. Electrochem. Soc. 105, 408 (1958).
- 3) H. Flood, T. Förland, K. Motzfeldt, Acta Chem. Scand. 6, 257 (1952).
- 4) M. J. Udy, "Chromium" Vol 1, p.65 (1956), Reinhold Pub. Corp., New York.
- 5) 同上, p.116.
- 6) M. Blander 編, "Molten Salt Chemistry" p.194 (1964), Interscience Pub., New York.

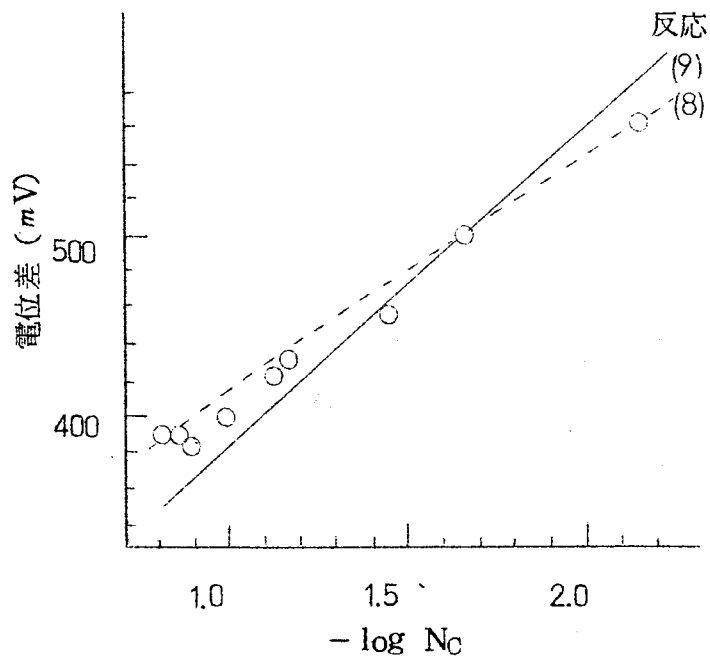


図8. 理論値の傾斜と測定値との比較 (380°C)

Bi-S系融体の電氣的, 磁氣的性質について

東北大学金研 渡 辺 治

1. 緒 言

数年来溶融塩及び溶融塩-金属系融体の構造, 物性に関する研究が盛んに行なわれているが, これ等は何れも分子論的な立場から説明しようと試みられて来ている。

然し一方に於て液体金属についての研究も次第に行なわれるようになり, その物性が次第に解明されようとして来ている。それ故著者はこの液体金属を基体として, これに非金属元素を溶解した場合, この金属元素がどのような状態で液体金属中に溶解しているかを調べようとして行なわれた仕事である。

このM-A系のAなる非金属元素としては陰性度の強いXではなくより金属の方に近い陰性度の弱いN, O, Sを選び今回は中でもSを選んだ。一方Mの金属としてはSを比較的低温度でよく溶解するBiを取りBi-S系融体 (Fig. 1) について電気抵抗および帯磁率の測定を行なったものである。このM-O, N, S系等の融体の物性の研究は我々金属精煉にたずさわるものにとつて融体金属中にO, N, S等が如何なる状態で溶解しているかを知ることは興味ある問題と考える。

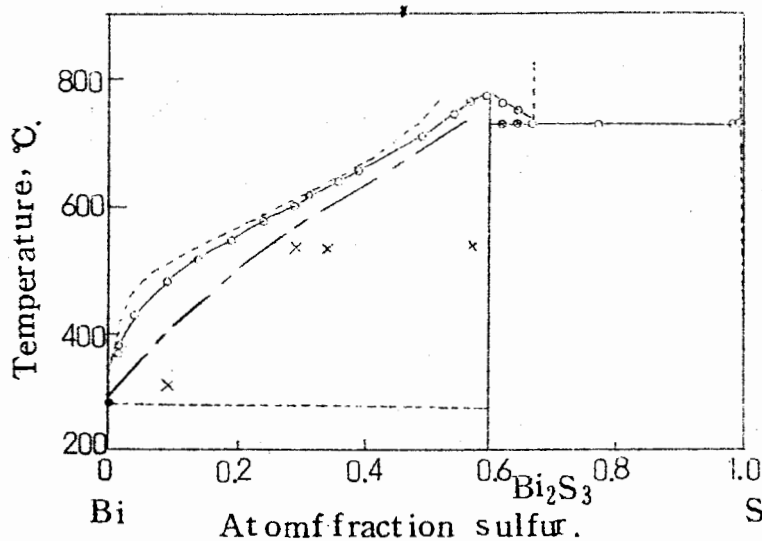


Fig. 1.-The Bi-S phase diagram: full curve, liquidus for the present work; dotted curve indicates region of two immiscible liquids; dashed curve, data of At en (ref. 2); broken curve, data of Urazov, et al. (ref. 4).

Fig. 1. Bi-S系状態図

2. 実験方法

2.1. 電気抵抗

電気抵抗の測定に用いた装置は底部に小孔をもつた二重U字管型でいわゆる4端子直流法による装置である。このD・C法を用いたのは今取上げているのが金属側についてであるために採用したものでS濃度の高い所ではブリッジ法或いはA・Cポテンション法を用いるべく現在行ないつつある。実験操作は上下動の出来る黒鉛坩堝中に試料を入れ、系全体を真空にしてからArに置き換え所定の温度にした后、黒鉛坩堝を上にも動かして二重U字管を潰すようにする。然る後測定を開始する。尚 測定試料は予めBiとSとの反応によ

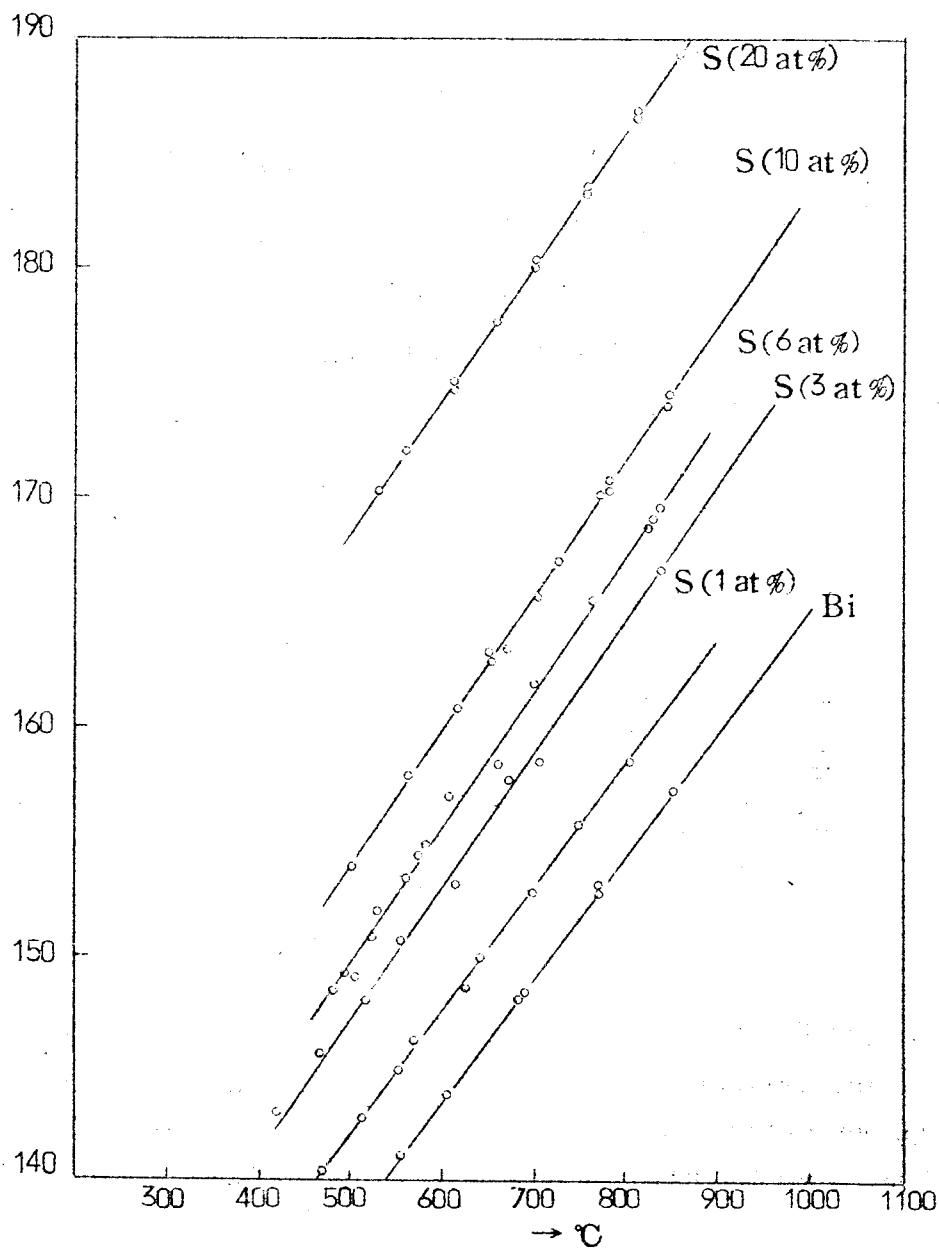


Fig. 2. Bi-S系融体の電気抵抗, 温度に対する抵抗の変化

つて得られた Bi_2S_3 と Bi 金属を混合して所定の S 濃度になるようにした。

2.2. 帯磁率

20 dyne full scale で $\pm 0.1\%$ の精度の自動記録ねじり天秤を用いた。この場合の試料は透明石英に真空中で封入して測定された。

3. 実験結果および考察

S 濃度による温度変化の抵抗増加を Fig. 2 に示した。図に示される S 20 at % 迄は温度に対し電気抵抗は直線的に増加することが認められる。

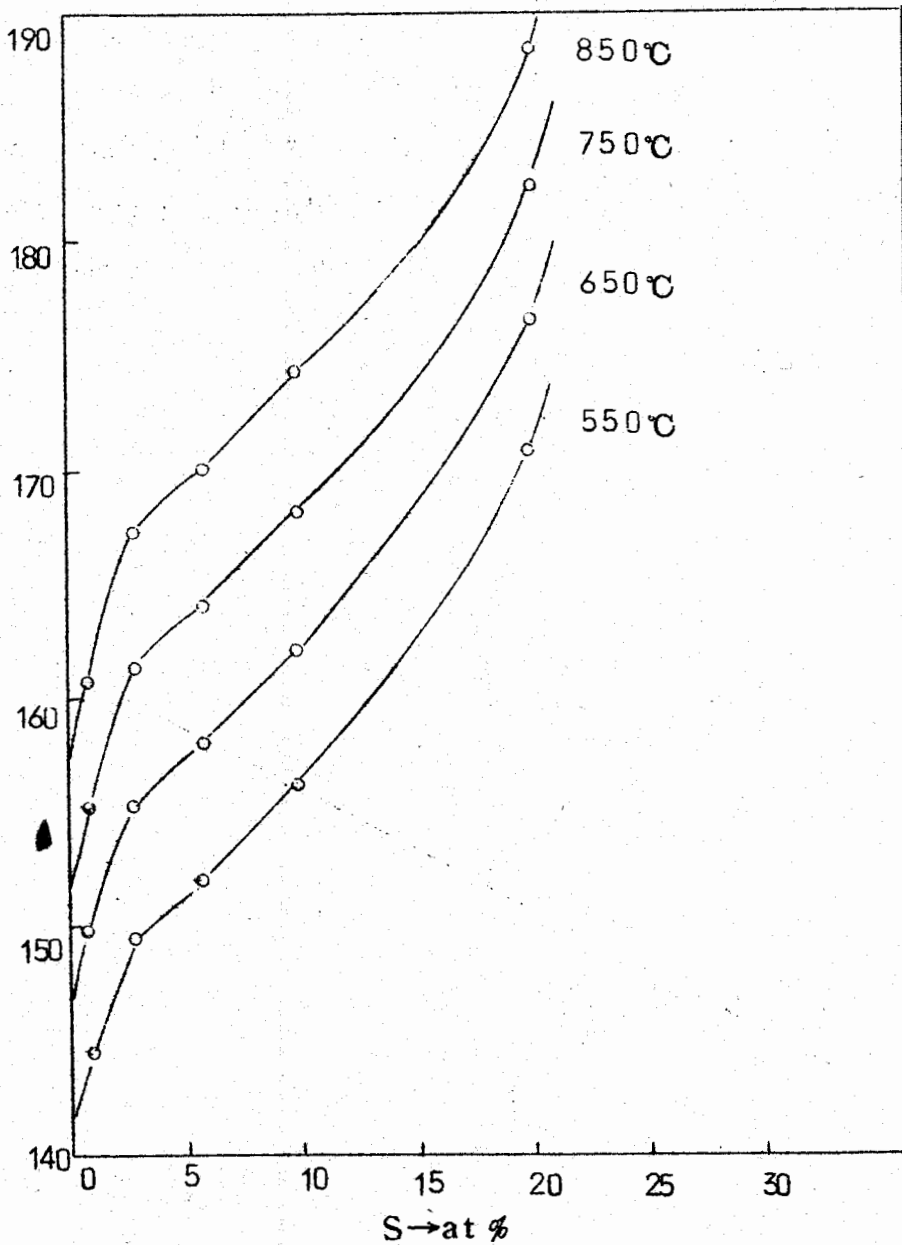


Fig. 3. 電気抵抗と S 濃度の関係

この直線の勾配を濃度について見ると純Biと S (1at %) については同じあり S 10at % 濃度迄は濃度の増加と共にその勾配が次第に急になる。S 10 at % と S 20 at % の勾配は後者がわずかに大きいが残んどその差は認められない。S濃度の低い1 at % で濃度勾配が純Bi金属と等しいと言うことは Mathiessen の法則が成立すると言うことを示すもので、1%程度の少量のSの存在では Bi 中のSは電気抵抗に対し不純物散乱の寄与をするに過ぎないことが認められ、他の不純物金属添加の場合と同様な挙動を示すことが知れる。

電気抵抗の温度変化がS濃度の増加によつてかなり変化するのは Bi にSが入ることにより conduction electron がSに localize し、S濃度が変化することによつてその localize の仕方が異なつて来るために抵抗の温度傾斜が異なつてくるものと考えられるが、抵抗の温度依り性のみからはS 20 at % 迄は metallic like な挙動を示す。然し一方電気抵抗の濃度による変化を示すと Fig. 3の如くなり Bi と S とが単純な二元合金を示すものと考えらるならば Nordheim's rule に従つてS濃度と共に抵抗の増加は parabolic に増すことが予想されるが、図に見る如くその様な

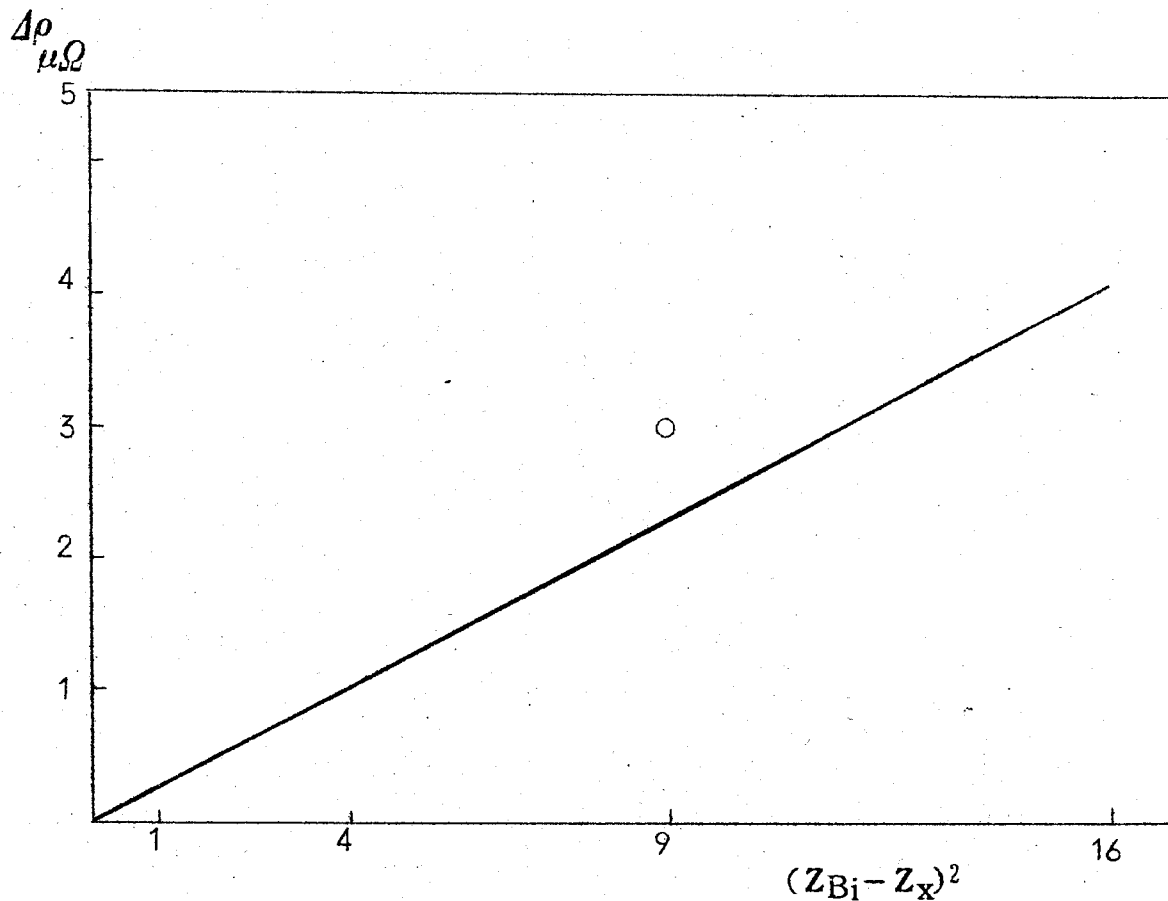


Fig. 4. Linde の law

傾向が認められず、Sの5 at %近く迄は略直線的に抵抗が増し、それ以後は指数函数的に抵抗が増加していることが認められる。これらの事から Bi-S系融体ではS 5 at %近く迄の伝導は metal の伝導と同じ機構によるものと考えて良いであろう。それ以上のS濃度では Bi_2S_3 の半導体的性質が加わつて来ているものと考えられるが現在尚 S濃度の高い範囲を行なつていないので今後に残された問題である。

一方液体金属に valence の異なる各種の metal を少量添加した場合の抵抗の増加は valence の差の自乗に比例すると言う Linde の law が液体金属の場合にも成立することが知られている。

この Linde の law の関係図 (Fig. 4) に Bi-S (1 at %) 融体の場合の $\Delta\rho$ の値を plot すると図に示されるようになる。即ち valence の差が略 3 に相当する所に位する事は Bi を 5 価とし S を負の 2 価としてこの絶対値の差に相当することになる。この様に絶対値の差 2 自乗としてもこの Linde の law が成立するものと仮定するならば

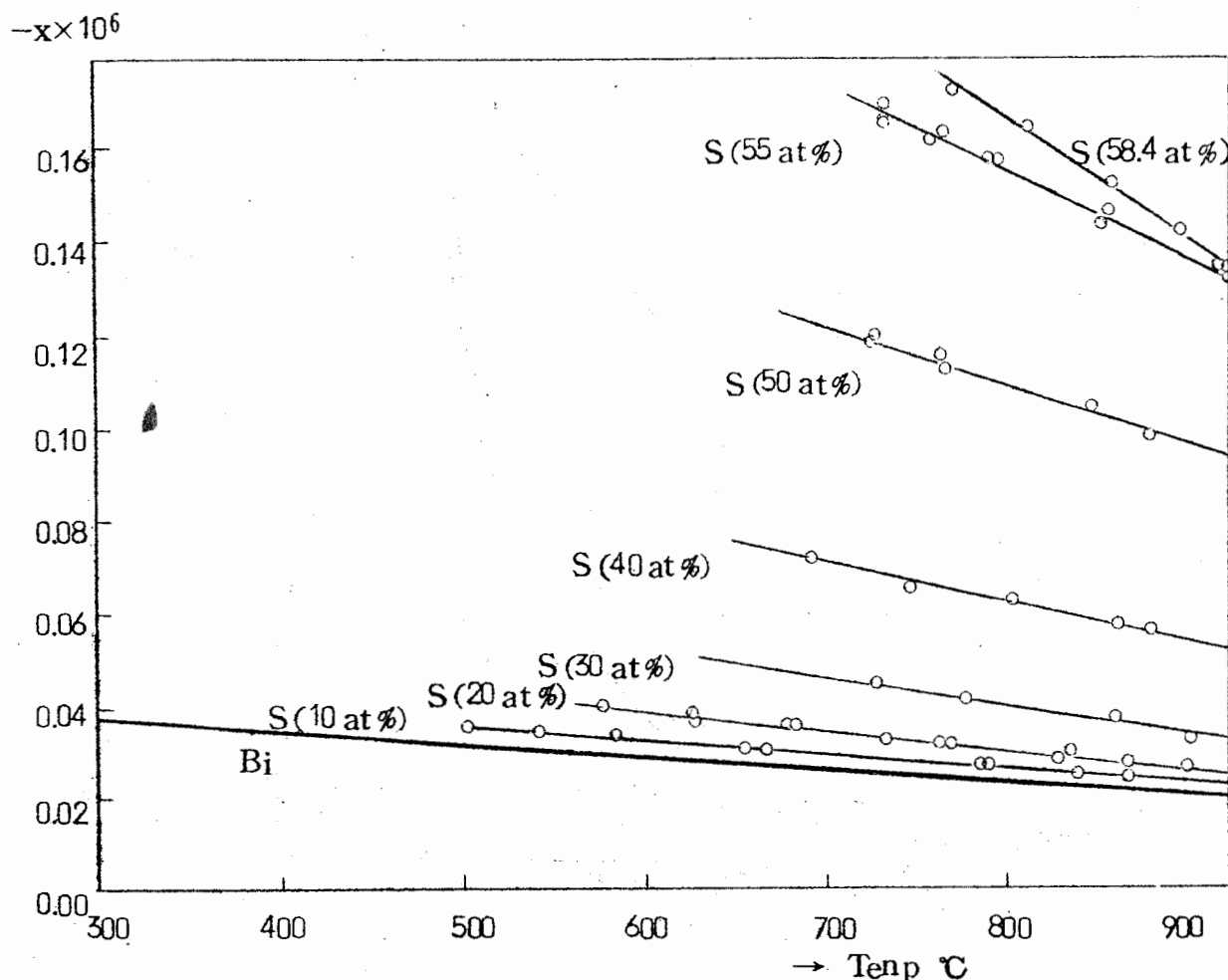


Fig. 5. Bi-S 系融体の帯磁帯の温度依存性

Bi に溶解した少量の S は負の 2 価 ion として存在している と考えて良いかも知れない

又帯磁率の温度依似性 (Fig. 5) を見ると S 濃度が高くなるにつれて dia の減少度合が大きくなっていて, Bi_2S_3 の場合が最も大きい。この Bi_2S_3 の温度による変化の大きいのは温度の上昇と共に結晶場の乱れが生ずるためによるものであろうと考えられる。中間組成の温度傾斜は Bi と Bi_2S_3 の割合によつて変化しているものと一応解して差しつかえないしもと考える。

又帯磁率を S の函数として plot すると Fig. 6 に示すごとくなる。すなわち S 濃度 0 ~ 20 at % の範囲では pure Bi に比し帯磁率の変化が比較的小さいが 20 at % 以上ではその変化が急激になつている。この S 濃度の低い所の範囲について今加えた S が

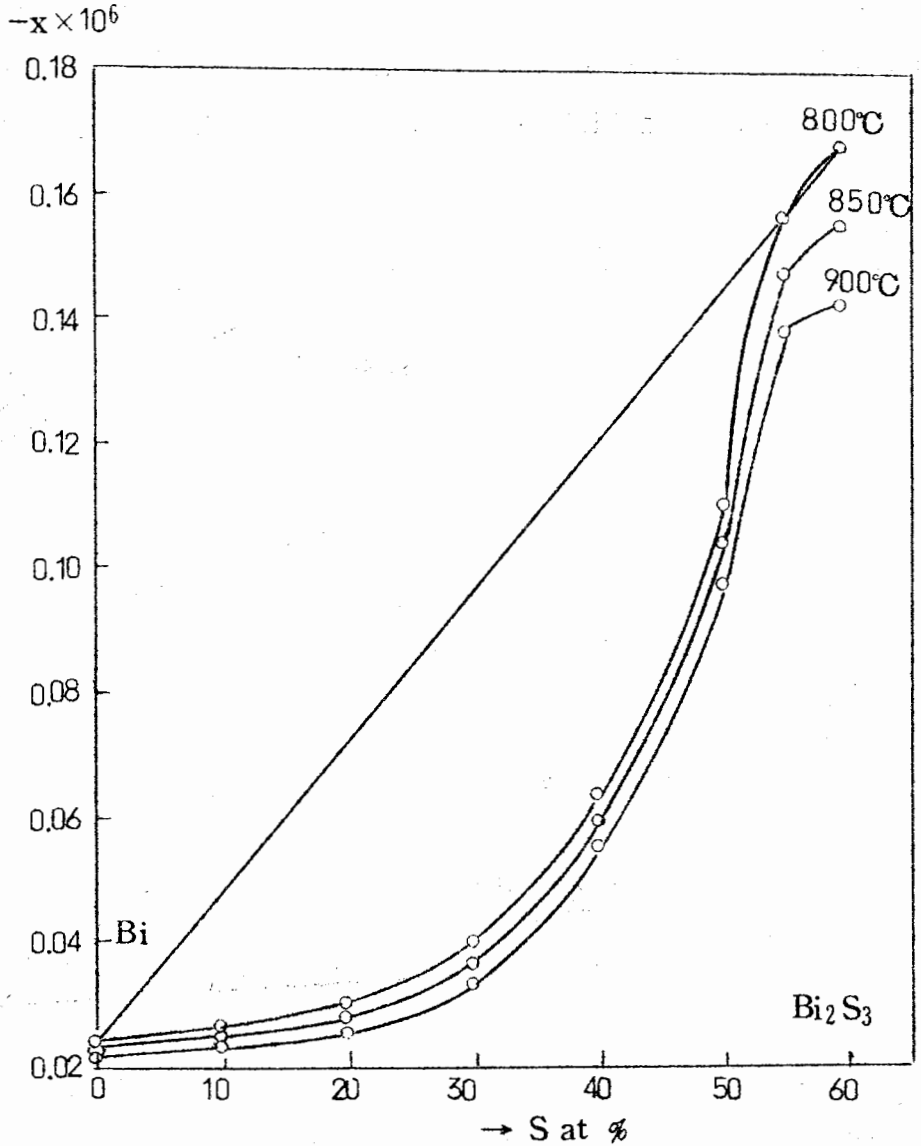


Fig. 6. Bi-S系融体の S 濃度による帯磁率の変化

electron を trap して負の 2 価 ion となるものとして S の添加による pure Bi の帯磁率の変化を計算すると S (5 at %) ではその帯磁率が -0.0321×10^{-6} となり、実測値の -0.0285×10^{-6} と比較してかなり良い一致を示すことが云えると思う。したがってこの帯磁率からも S 濃度の低い Bi 融体ではその S は負の 2 価 ion として溶解しているものと解して良いものと思われる。

4. 結 言

Bi-S 系融体の電気抵抗および帯磁率を融点より 900 °C 迄の温度範囲について特に Bi 金属に近い組成範囲についての測定を行ない Bi に対し S が 5 at % 近く迄の濃度範囲内では溶解 S は負の 2 価 ion として溶解しているものと考えられる。又その濃度範囲内ではこの融体は金属的な伝導機構によつて伝導が行なわれることを認めた。

(昭和 39 年 10 月 10 日受理)

塩化物溶融塩中の白金のアノード分極特性

横浜国立大学工学部 高橋正雄・勝山吉久

1. まえがき

溶融塩中の金属の腐食現象について、最近関心が高まりその重要性が認識されて研究が活発となってきた。水溶液の腐食現象は電気化学的な研究方法で解明され、有効な防食技術の確立に力があつた。したがつて、溶融塩系の腐食現象もこの方法で進めるのが有効と考えられる。本研究はこのような方針にもとづいて、溶融塩系の腐食現象に対して、電気化学的な研究方法を適用すること自体を研究の目的の一つとしている。すなわち、比較的単純な理想化された溶融塩の腐食系に対し、電気化学的な研究方法を適用し、その有用性を確かめると同時に進んで複雑な系への応用のための足固めをすることを目的としている。腐食現象を電気化学的に取扱う場合には、平衡論的な方法と速度論的な方法とが考えられる。

平衡論的な方法は熱力学にもとづいて腐食反応の可能性を判断するもので、Pourbaix⁽¹⁾によりはじめられた、電位—pH関係図のようなものを作製し、各種の腐食系についての概括的な認識を与えることを目的としている。この場合には各種の腐食系についての熱力学的情報が必要で、水溶液系についてはその整理集積が進んでいる。溶融塩系の熱力学的情報はその溶液論的な興味から行なわれた理学的研究によつて従来から提供され集積されてはいるが、工学上要求される系に関するものは少ない。これらについて、最近、研究が活発に行なわれ、特に塩化物溶融塩に関するものはかなり利用できるよつた。なかでも〔塩化リチウム、塩化カリウム（共晶）〕系溶融塩に関するものが最も揃っている。これらを利用すれば、この溶融塩の中での腐食系を平衡論的に考察することができ、Littlewood⁽²⁾は電位—活量関係図を塩化物系について作製した。活量—濃度の関係は溶媒系に依存するので、具体性をもつた電位—濃度平衡図を著者⁽³⁾は〔LiCl, KCl〕系について作製した。さらに実際の腐食現象に重大な影響を与える塩化物溶融塩の中の O^{2-} イオンをも考えた平衡図がLittlewood⁽⁴⁾、久松⁽⁵⁾、増子⁽⁶⁾によつて作製され、その有用性が⁽⁷⁾認識されて発展が期待されている。

本研究は溶融塩系の腐食現象に対する速度論的研究の第一歩としてはじめたもので、理想化された単純な腐食系の局部分極曲線の解明を目的としている。腐食系の局部アノード

と局部カソードの分極特性を明らかにすれば、自然電極電位や腐食速度を定量的に見積ることができることはすでに水溶液の腐食系で実証されている。本報告では〔LiCl, KCl〕熔融塩の中でのAu, Pt, W, Ni, Ag, Cu,のアノード溶解反応の分極特性が測定され、これらに対して電極反応論的検討が加えられている。つぎに、局部分極曲線図を作製し、それから推定される自然電極電位とその実測値とを比較している。これらの金属は単純なアノード溶解反応を示すが、PtとWは溶解のアノード電流密度を次第に大きくしていくと、急に溶解が停止し、塩素ガスの発生に至る、水溶液系の不働態化現象とよく似た特性を示すことが明らかになった。これは、熔融塩の中の O^{2-} イオンとの相互作用のためで、それ自体、大変に興味深い現象である。これらについて、現在までに明らかにすることができた結果を中間報告する。

2. 実験方法および装置

腐食系のアノードおよびカソード分極特性の測定を行なう測定槽としては測定温度を $550^{\circ}C$ までとしたのでテレックスガラス製が使用できる。その結果水溶液系の研究に用いられている測定槽と類似の形状、構造のものが利用できる。分極特性の測定は分極電流密度と分極電位の関係を求めることであり、ある電流密度で分極し電位が完全に定常値になるを待つてつぎに進む定常法で行なうのが一般である。しかし、定常値を待つために長時間分極する場合が多く、測定に要する時間も長いので腐食系の研究、とくに熔融塩系の研究へ適用するには不適當である。熔融塩系では電極表面状態の変化や熔融塩と容器ガラスとの反応による汚染などの怖れがあるので迅速な測定がとくに望ましい。本研究ではテレックスガラス製の測定槽と分極特性の迅速測定法を採用して行なつた。

測定槽はFig. 1に示されるような外径 52 mm 、高さ 300 mm のテレックス円筒の中に熔融塩を入れる外径 45 mm 、高さ 95 mm の円筒を入れ、この円筒は毎回破損、消耗する。外筒の上部にはシリコンゴム製のせんをはめ槽内を気密にしている。図には省略してあるが上部から真空ポンプにつながる排気パイプ、アルゴンガスの導入パイプおよびガス排出パイプがゴムせんをとおして槽内にそう入されている。これら槽内を排気、アルゴンガスで置換、ガスを流通させることができる。外筒は外径 72 mm の耐熱鋼管Iの中に入れられて電気炉の中にある。鋼管にはリード線Eがとられ接地されている。これで測定槽への漏えい防止と静電、電磁しゃへいを行なつている。測定槽の中へは測定極S、対極G、電位をそれに照合する照合電極R、保護管に入れられた測温用熱電対Th-1が挿入されてい

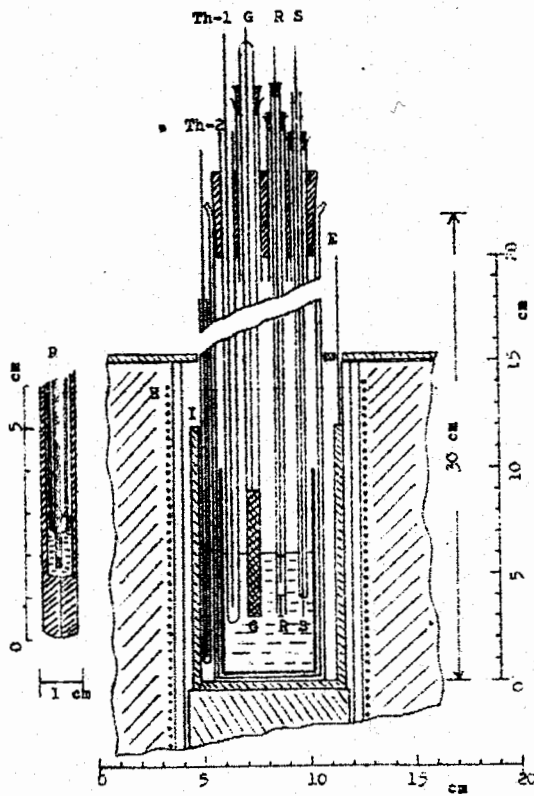


Fig. 1. 測定槽

電極である。これはガラス管に封入した 1 mm の銀線を電極とし、上記溶融塩につけたものである。この塩化銀溶液は 0.1 モル分率とうすい溶液にしてはあるが、銀イオンが貴なためきわめてわずかであつても流出、拡散して測定溶融塩の中へ入ることを防がなければならぬ。図に示すように照合電極の下部の界面は約 0.1 mm の細かいアスベスト繊維を入れてガラス管を溶融し融着させて毛管を構成し、この中に含まれるわずかな溶融塩で界面をつくっている。数時間の測定ではこの界面をとおしての汚染は本実験で許容される程度である。しかしさらに厳密さを要求される場合には測定溶融塩と同じ溶融塩の中で構成した塩素電極を照合電極とするのがよい。

$\text{Ag (s) / AgCl (l) (N}_1=0.1)$, $[\text{LiCl (43.9 wt\%) KCl}] (\text{l) (N}_2=0.9)$ / $\text{Cl}_2 (\text{g})$ の起電力は 400°C で -1.010V , 450°C で -1.002V , 500°C で $-0.995\text{V}^{(8)}$ であるから、この塩化銀電極の電位は塩素電極基準で -0.995V としておく。電気炉は外径 84 mm の炉しん管にニクロム 1 号線を巻いたもので、測定槽内の温度を Th-1 で検出し、零点移動用の標準 mV 発生器を前置した電子管式記録調節電位差計、目盛り幅 5 mV (ERK-121 型、横河電機製) に接続して、加熱電力を High, Low 制御し、 $\pm 2^\circ\text{C}$

る。電気炉の温度は熱電対 Th-2 で測定される。測定極となる金属は金、白金、タングステン、ニッケル、銀、銅であり、いずれも 0.3 mm の線に加工され、これを外径 4 mm のテックス管に封入してその長さ 10.6 mm 、表面積 0.1 cm^2 の測定極とした。対極は径 6 mm の高純度の黒鉛棒で、上部にニッケル線でリードをとりガラス管とはアルミナセメントで接着されている。

リード線はガラス管の上部で封じられて引き出されている。照合電極は塩化銀電極 $\text{Ag (s) / AgCl (l) (N}_1=0.1)$, $[\text{LiCl (43.9 wt\%) KCl}] (\text{l) (N}_2=0.9)$ で、 0.1 モル分率の塩化銀溶融塩溶液の中に構成した銀

をえている。

分極曲線の測定は再現性のよい測定が手早く行なえる迅速法を採用して行なつた。分極特性は分極電流密度 i と分極電位 E との関係で示されるので定常法以外の方法では i を時間に対しある速度で変化させてゆき、それに対応する E を求める方式と、 E を時間に対しある速度で走査させてこれに対応する i を求める二つの方式があり、それぞれ電流規正的あるいは電位規正的な条件下での分極特性を測定するものである。本実験では水溶液系の分極特性の解明に力のあつた電位規正的な条件下の迅速測定法を採用した。これは分極電位をある値に規正しつつ刻々一定速度で変化させてゆき、その条件下の分極電流を測定する方式で、電位 E は時刻 t に対し直線的なプログラムで走査されるので、時刻に対する電流の関係 $i-t$ を測定すれば $i-E$ の分極特性となり、 E の走査速度を適当に選び一定値にして行なえば、再現性のある測定が可能である。この方式は時刻に対する電流測定であるから、特別に規正されたクロノアンペロメトリー (chrono amperometry with linearly varying potential) である。これは測定条件の性質から potentiodynamic) あるいは potentiokinetic 法とも呼ばれ、すでにポーラログラフ法で採用されている方法を一般化したものである。これを行なう装置は Fig. 2 のブロック線図が示すように測定槽 E

の中に測定極 S と対極 G とがあり、測定極 S の電位は照合電極 R に照合されてこれが電位設定器 H で設定される値をとるように、ポテンシヨスタットを構成する直流増幅器により測定極、対極間に分極電流が流れるようなループができています。電位設定器は 10 回転ヘリポット (Am

CT型、東芝ベックマン製) で中点タップ付きである。ヘリポットの両端には安定化電源、St から 6 V が加えられているので、この中点タップとスライダ B の間には ±3 V が発生し、照合電極に対し +3V のアノードから -3V のカソードまでの設定が順次行なえる。

このヘリポットのスライダは 1 回転 60 sec の同期電動機 (SM-D2BM 型 横河電機製) で駆動されるので $10 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$ の電位走査速度となつている。走査速度は迅速法の特長を発揮するために大きいほどよいが余り速いと、電極反応があまり非定常になりす

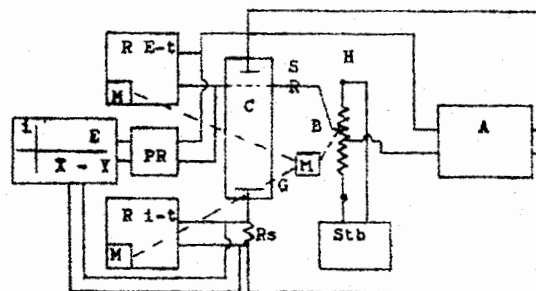


Fig. 2. Potentiokinetic 法測定装置
ブロック線図

ぎるのでこの程度が適当であろう。増幅器Aは直交変換式で出力をトランジスター化した自家製のものでその出力は15V, 0.5 A, 電位精度 $\pm 5mV$, 応答は0.1秒である。分極電流の記録は標準抵抗 R_{st} の電圧降下を記録計 R_{i-t} (EPR-2T型, 東亜電波製) で時間に対し記録して行ない, 時間軸がEで目盛られるので, これがE-i曲線となる。記録計 R_{E-t} (EPR-2T型) は測定極の電位走査を監視記録するためのもので, この入力抵抗は $1M\Omega$ であるからそのまま接続されている。分極曲線E-i はまた X軸Y軸記録計 X-Y (F-3型, 理化電機研究所製) のX軸に分極電位, Y軸に電流を接続してえがかせることができる。この入力抵抗は $15k\Omega$ と低いので, 電位は高抵抗分圧器を付けた前置増幅器 (pH計, HM-5A, 東亜電波製) をおいて接続した。これらの装置で +3V から -3V までの分極特性が10分間で再現性よく求められ, 電位走査の方向による効果を打ち消すため折り返して走査することも容易である。

熔融塩の調整は特級試薬の塩化リチウムと塩化カリウムをそのまま用いて行なつた。あらかじめ $105^{\circ}C$ から徐々に真空中で $300^{\circ}C$ まで加熱して乾燥した試薬を $LiCl$ 43.9 wt% となるように配合し, これを測定槽に入れ, $300^{\circ}C$ までは真空中で, それ以上の温度では乾燥アルゴンガスを流しながら乾燥, 昇温させ, $500^{\circ}C$ で溶融させて予備電解をして測定に供した。加水分解防止のための塩化アンモニウムの添加や乾燥塩化水素ガス処理は特に行なわなかつた。熔融塩の中の加水分解生成物や貴な不純物イオンの量の検定は白金電極を用いて行なうカソード分極曲線の残余電流の大きさから行なうことができる。 $-1.5V$ [vs. $Ag(s)/AgCl$ ($N_1=0.1$ モル分率)] における残余電流は白金線の表面積 $0.1cm^2$ に対し静止状態で $100\mu A$ 以下であつた。

3. 測定結果

3.1. 各種金属のアノード分極特性と局部分極曲線

$0.1cm^2$ の白金線を測定極として pt の溶解のおこる $\pm 0.6V$ [特に断らない限り電位はすべて vs. $Ag/AgCl$ (0.1)] から $10mV \cdot sec^{-1}$ の走査速度でカソード方向へと $-2.0V$ まで分極させた場合の E-i 曲線が Fig. 3の (A) であり, (B) ~ (G) はそれぞれの金属のアノード溶解特性である。

これから, $-2.0V$ より卑では熔融塩の中の Li^+ や K^+ の放電が始まることがわかり, それまでに流れる残余電流は不純物によるもので, この大きさから純度の検定が行なわれている。 $-0.5V$ で $10^{-4} A \cdot cm^{-2}$, $-1.0V$ で $10^{-3} A \cdot cm^{-2}$, $-1.5V$ で $10^{-3} A \cdot cm^{-2}$ である。

各種金属のアノード分極特性は、どれも急な立ち上りを示し、アノード溶解反応は濃度分極支配の活性化過電圧の小さいプロセスであることが予想される。これらの分極特性を詳細に検討するためには電流密度の広い範囲での分極をしらべる必要があり、記録計のY

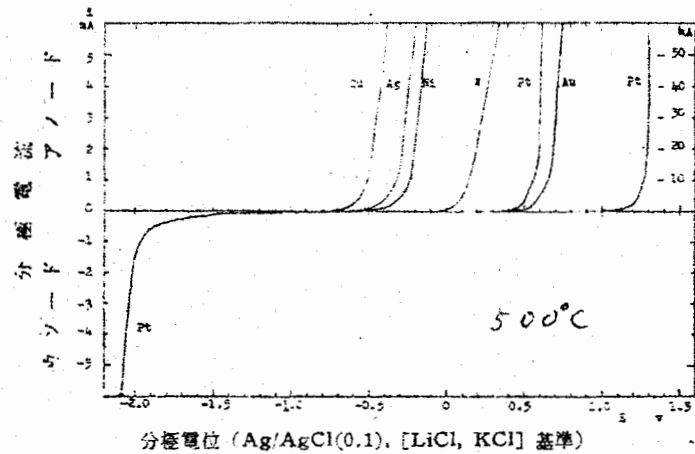


Fig. 3. 分極曲線図 500°C

軸の電流測定範囲を $10^{-5} \sim 10^{-1}$ A, 電流密度として $10^{-4} \sim 1$ A \cdot cm $^{-2}$ の 10^4 倍の範囲に拡張しなくてはならない。これは対数増幅器をY軸に前置すればよいが、本測定では、Y軸感度を 0.25 mA \cdot cm $^{-1}$, 0.5 , 2.5 , 5 と4段に切り替えて繰返し電位走査を行なつて測定した。

これらの測定結果を分極電位と電流密度の対数をとつて整理したものがFig. 4である。どの金属も直線になつており、その傾きに差異がある。この場合のアノード溶解反応はその金属がイオンとなつて測定極の表面から熔融塩の中へ溶出し、この表面のイオンは、そのイオンの Bulk 濃度は0である熔融塩の内部へと拡散し、測定極の表面には、溶解の電流密度で規定される濃度勾配により定まる、その金属のイオン濃度が定常的に定まり、これが電極電位を規正することとなる。溶解過程に活性化過電圧がある場合には、これも加わるが、 $400^{\circ} \sim 500^{\circ} \text{C}$ の高温での金属の溶解析出過程の可逆性は非常によく、大きな交換電流密度が明らかにされているので、相当に電流密度を大きくしても、無視できる。したがつて、濃度分極だけとすれば、分極電位を E , 溶解反応中の測定極表面のそのイオン活量を a_e , アノード溶解電流密度を i_a とすれば、これは Bulk 濃度0への拡散電流 i_d に等しいので

$$i_a = i_d = (nFD/\delta) (a_e - 0) \quad (1)$$

となる。ただし、 D は拡散恒数、 δ は拡散層の厚さであり、イオンの輸率的移行を無視している。また分極電位 E と測定極表面の a_e との間には

$$E = E^{\circ} + (RT/nF) \ln a_e \quad (2)$$

E° は単位のaに対応する分極電位である。(1), (2)式から,

$$(E-E^\circ) = \left[- \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln(nFD/\delta) \right] + \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln i_a$$

$$= - \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln i_{0a} + \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln i_a \quad (3)$$

となる。Fig. 4 からEと $\log i_a$ が直線関係にあるので、アノード溶解反応はこのような単純な濃度分極支配のものと考えられる。また、これはEと $\log i_a$ の傾斜が(3)によれば $(2.303 RT/nF)$ となるべきことから検討される。500°Cで1価イオンとして溶ければ、154mV、2価イオンで77mVとなるはずである。Fig. 4から Au 140 mV; Pt 95 mV; W 130mV; Ag 150 mV; Ni 110 mV; Cu 150 mV; となつてゐる。Ag, Cu は1価で、Pt, Ni は2価と考える傾斜より多少大きい。

Au, W は1価に近い値である。Ptが Pt^+ と Pt^{2+} の間のような特性を示すことを明らかにするためFig. 5の400°C の分極曲線をみれば、 i_a の小さい範囲では $130 \text{ mV} \cdot \log i_a^{-1}$ の1価として溶解する傾きを示し、 i_a が大きくなると $60 \text{ mV} \cdot \log i_a^{-1}$

の2価としての溶解を示すことがわかる。これを1本の平均化した直線で結べば、1価、2価の間の傾斜をもつことになる。 i_a の小さい領域は $Pt \rightarrow Pt^+$, 大きい領域で $Pt \rightarrow Pt^{2+}$ で溶解する。 $PtCl$, $PtCl_2$, $PtCl_3$, $PtCl_4$ の測熱値から算出される、これら白金塩化物の生成電池の起電力は、それぞれ、0.329V, 0.299V, 0.185V, 0.15V (外挿値)である。(Fig. 21 a, b, c, d, 参照) これから、Pt はまず1価で溶け出すが、傾きが急なため、小さな i_a ですぐ2価の電位となり、これはゆるやかな傾きであるから、それ以後の i_a の増加は2価溶出のアノード電流となることが理解される。

アノード溶解の限界電流密度は測定極表面で溶出塩が飽和析出するまでで、熔融塩系ではその溶出塩の純粋な熔融塩で測定極表面がおおわれるまでである。500°C の測定ではAgCl の融点は455°Cであるから、純粋状態で熔融するが、 $NiCl_2$ の融点は1030°C

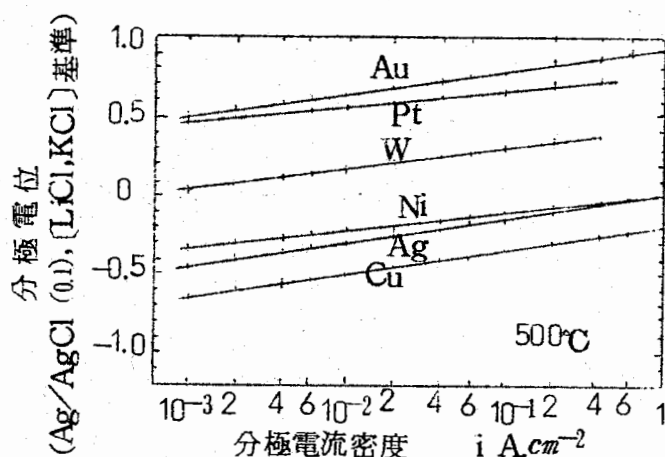


Fig. 4. E - $\log i_a$ 図 500°C

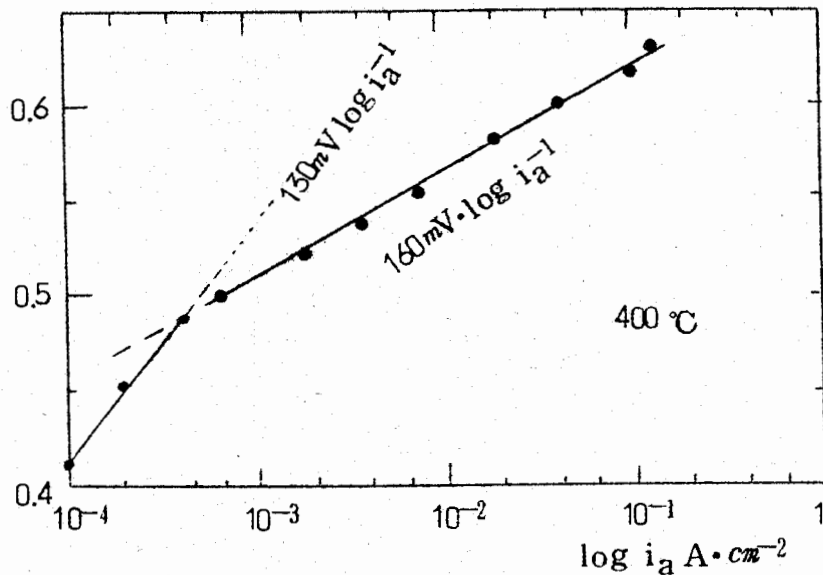


Fig. 5. Ptのアノード溶解特性 400°C.

であり、500°Cの〔LiCl, KCl〕溶融塩の中では0.3モル分率で飽和析出する。したがって、Agの場合には(3)の E^d を $\text{Ag (s) / AgCl (}N_1=1\text{)}$ とした値、 $+0.095\text{V}^{(8)}$ [v.s. $\text{Ag (s) / AgCl (}N_1=0.1\text{)}$] での i_a が i_{oa} となる。これは $10\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ の大きな値で水溶液系からは予想もつかぬ値である。Niでは $N_1=0.3$ に対応する $E^d=+0.023\text{V}^{(9)}$ に相当する $i_{oa}'=1.6\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ が限界電流密度である。

Fig. 6はPtとWの溶解特性であるが、これから溶解電流密度が上昇すると、ある値で急に溶解が停止し、不動態化し、電位を下げれば、再び活性化して溶解することがわかる。これらの興味ある特性はつぎの3.2で詳細に検討されている。

つぎにこれらのアノード分極曲線と白金で測定した〔LiCl, KCl〕溶融塩のカソード分極曲線を組み合わせてみればFig. 7である。分極曲線は $10^{-4} \sim$

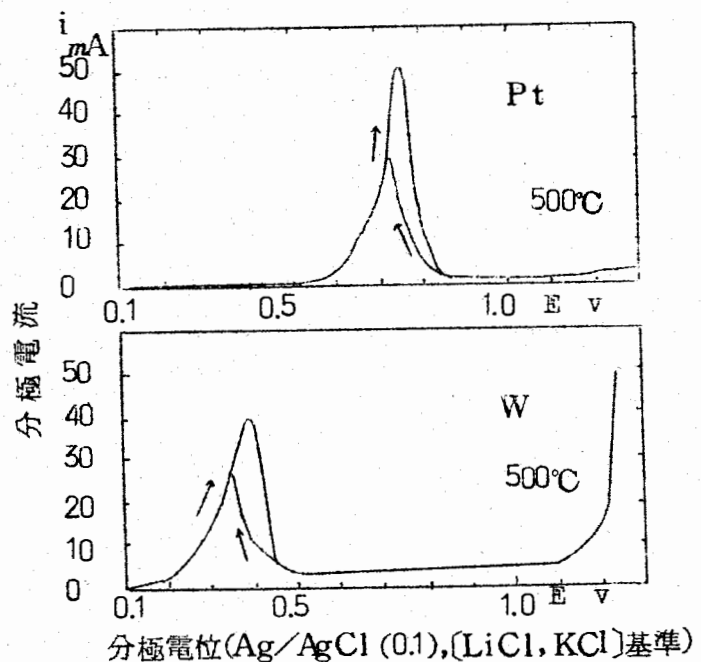


Fig. 6. Pt, Wの不動態化特性 500°C

$10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ までしか実測されていないのでそれぞれ外挿し、交点を求めている。この交点はこの状態下での〔塩化リチウム、塩化カリウム（共晶）〕熔融塩の中へこの種の金属が浸されている場合の腐食状態を示すもので、腐食速度や自然電極電位がこれから定量的に推定される。自然電極電位は実測されており、左横の点線で示されるのでこれと比較してみれば $50 \sim 100 \text{ mV}$ 以内で 大よそ一致している。

3.2. 白金のアノード分極特性と O^{2-} イオンの影響

〔LiCl, KCl〕熔融塩の中の Pt のアノード分極特性を $400 \sim 550^\circ\text{C}$ の間で、 $E=0 \sim 2.2 \text{ V}$ について測定し、詳細に検討した。Fig. 8~Fig. 10 は $400^\circ, 450^\circ, 500^\circ\text{C}$ の例である。Fig. 8(A) の 400°C では、Fig. 6 に示したように、 0.4 V 付近から Pt^+ となる溶解が徐々に起こり、 0.6 V から立上り Pt^{2+} となる溶解が進行する。しかし、アノード電流密度、 i_a が $0.3 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ (0.66 V) に到達すると急に溶解が停止する。電位をさらに上昇させても目立ったアノード電流は流れず、わずかに 1.1 V 付近で小さいふくらみが現われ、 1.9 V から少し流れ出して 2.2 V に至る。(B) は 2.2 V から電位を下げた場合で、 0.7 V 付近まで下がると活性となつて溶解がはじまり、電極附近での溶出 Pt^{2+} が電着するカソード電流がみられる。これらはすべて、前と同様 $10 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$ の電位走査速度で行なつたものである。 450°C の Fig. 9 (A),(B) も、 400°C と同様であり、溶解停止直前の最大電流 $i_{a \text{ max}}$ が $0.4 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ へと増大し、その電位、 E_F も 0.71 V と貴な方向にずれている。溶解停止後は、わずかの保持電流で不動態化が維持され、 1.1 V での小さいふくらみは 400°C と同様であるが、 1.8 V から Cl_2 の発生がみられるのが趣を異にしている。電位を下げている場合の活性化溶解電流はやや大きくなり振動がみられる。溶解電流が大きい

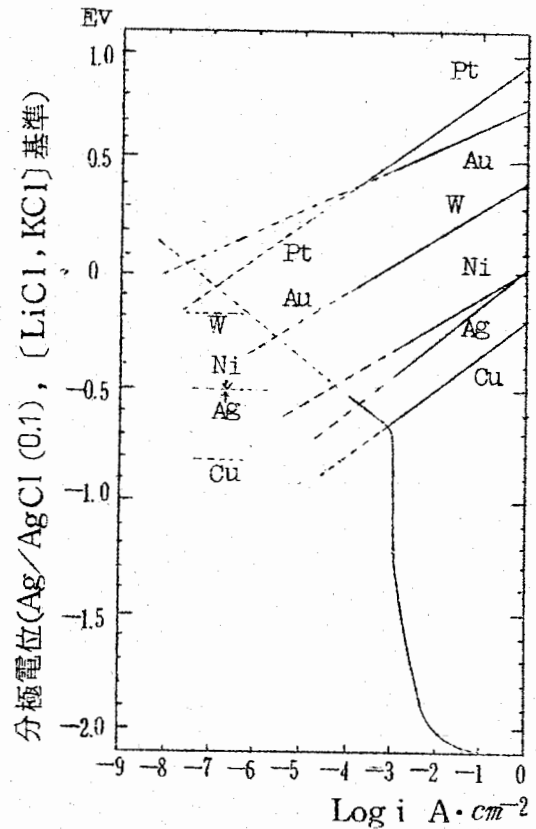


Fig. 7. 〔LiCl, KCl〕熔融塩中の各種金属の局部分極曲線図 500°C

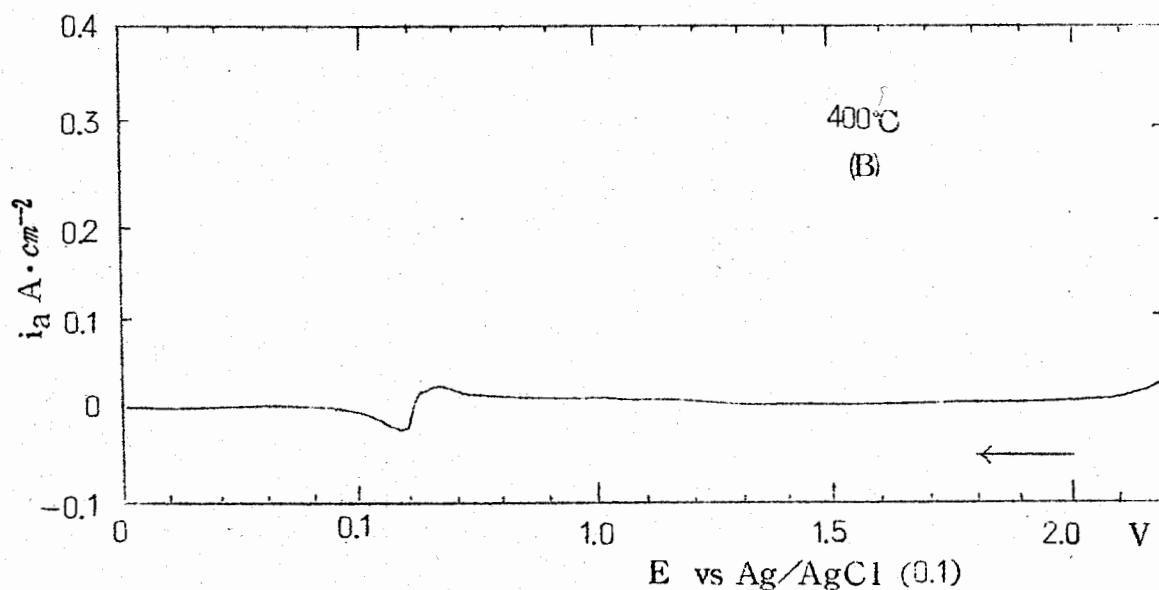
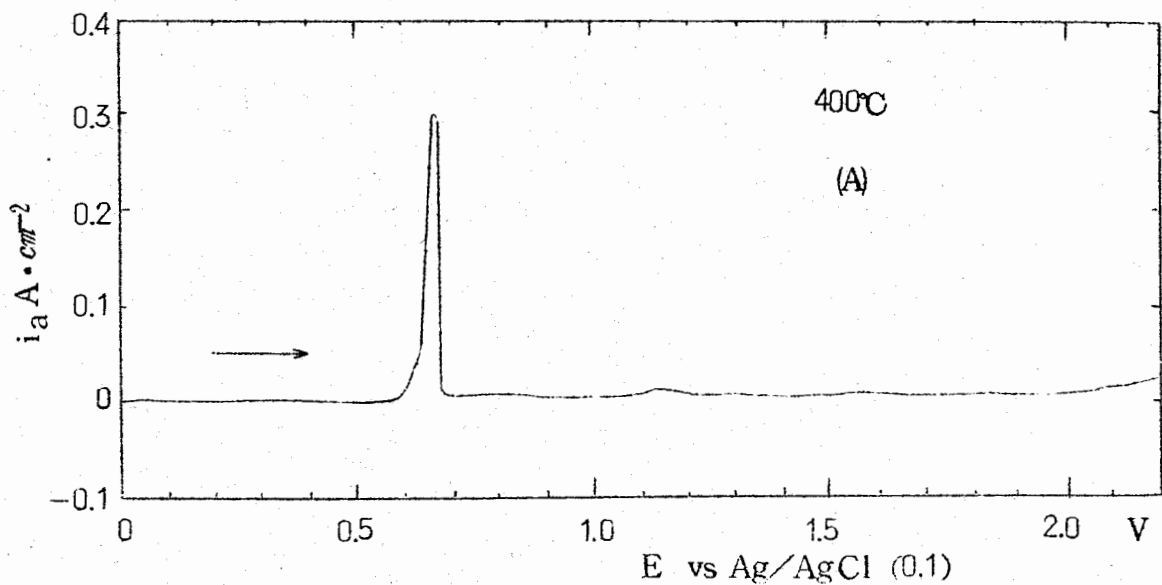


Fig.8. Pt の不働態化特性 400°C

割には、電着のカソード電流は小さい。500°CのFig110 (A) (B)では $i_{a\max}$ が $0.5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ へと大きくなり、 E_F も 0.75 V となっている。振動する大きなアノード電流が流れて、徐々に不働態化し、その後の保持電流もやや大きい。450°Cまでは小さなふくらみであった。1.1 Vのアノード電流は、500°Cでは一瞬流れる大きな電流となり、1.7 Vで少しアノード電流が流れて、1.8 Vで Cl_2 が発生する。電位を下げている場合も1.1で流れ、一旦はふかたび不働態化ののち0.8 Vからはげしく活性化溶解がおこる。

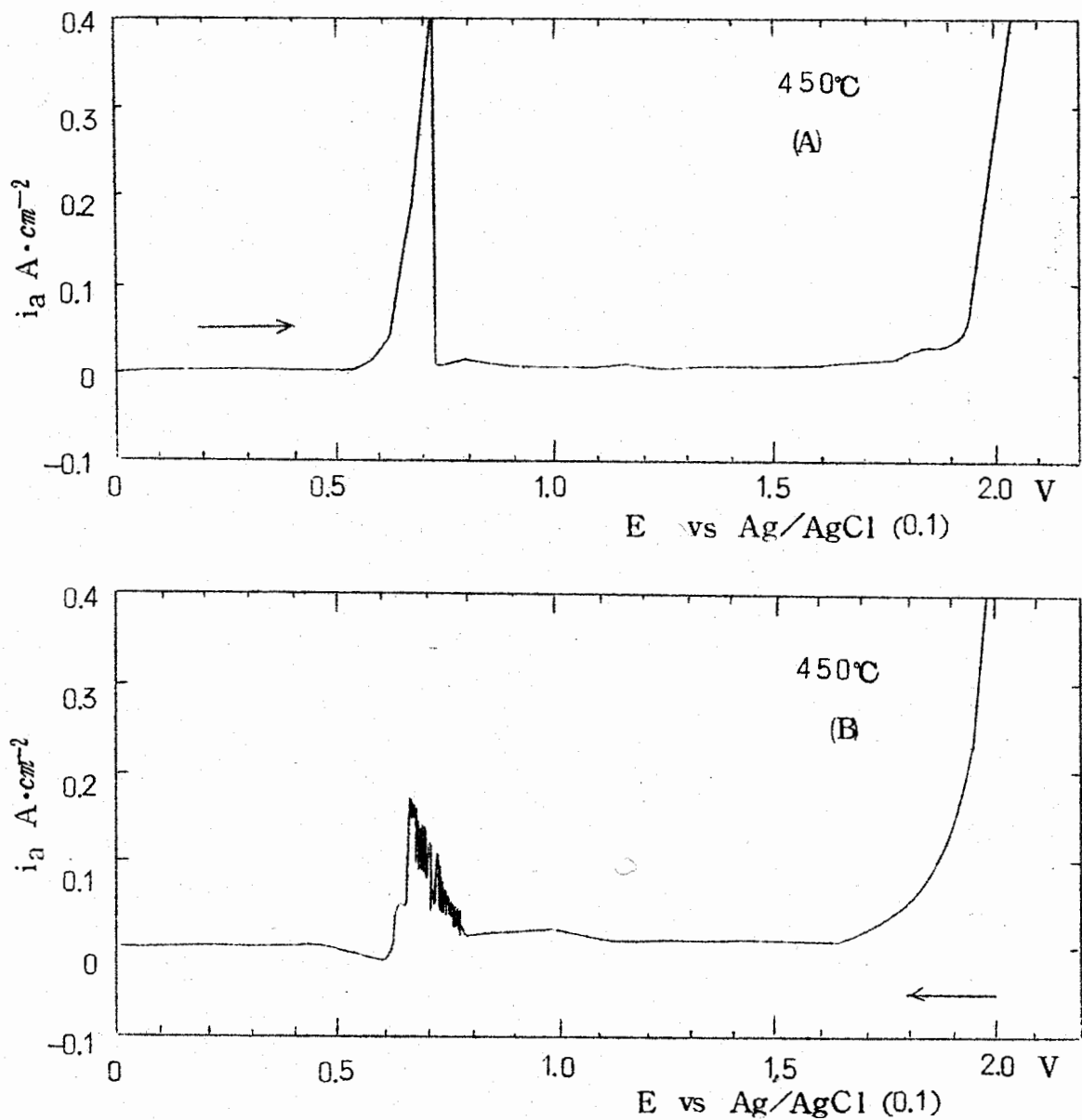


Fig. 9. Pt の不動態化特性 500°C

大きな溶解電流が流れても、溶出イオンの電着カソード電流は全く認められない。後で説明するように、ここにみられた水溶液系の不動態化と類似の現象は、塩化物熔融塩の中に不純物として存在している水分、加水分解生成物からの O^{2-} イオンとPtイオン(Pt^+ , Pt^{2+} , Pt^{3+} , Pt^{4+})との相互作用で難溶性の酸化被膜によりPt表面が被われるためである。しかし、100°C以下の水溶液系の不動態化現象とちがって、400~600°Cと温度も高く、 Cl^- も非常に濃厚であり、不動態化領域すなわち酸化物の生成域でも、 Cl^- による被膜の破壊溶出とその補修生成がはげしく競合している。これは第一の不働

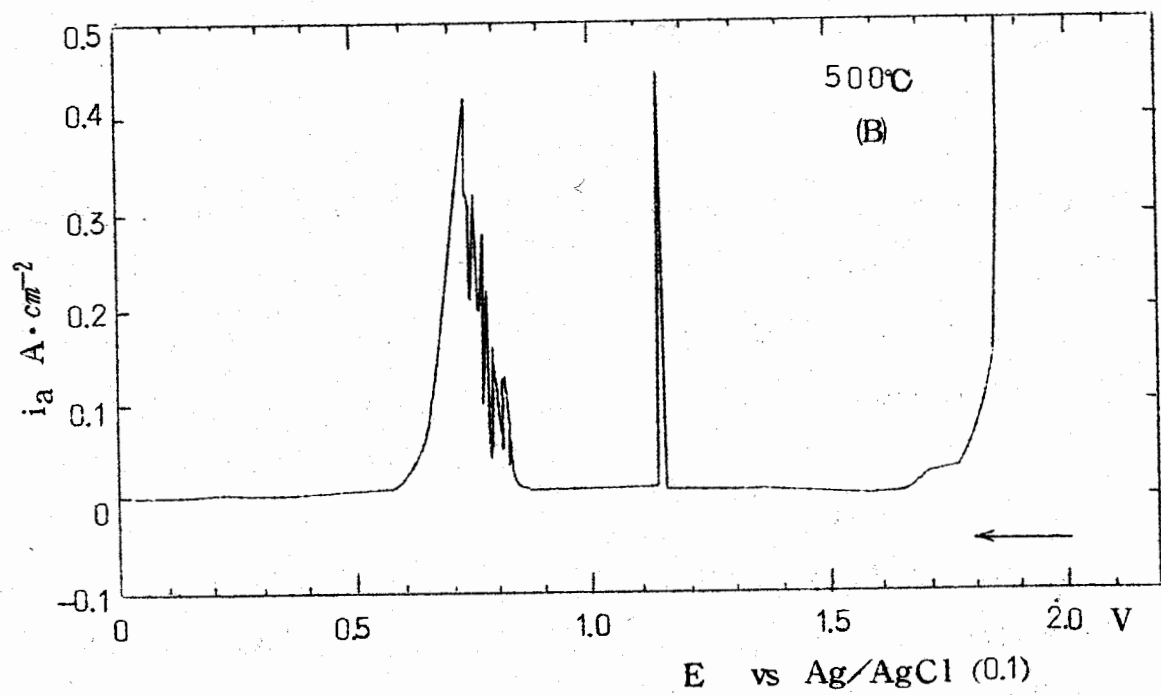
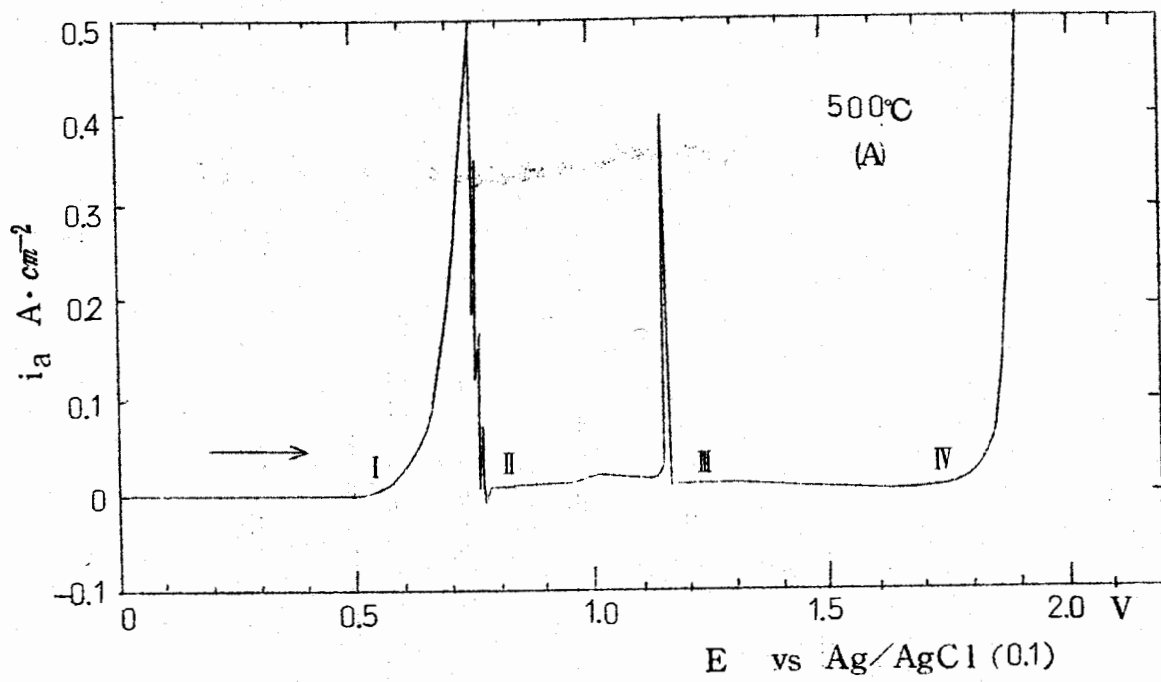


Fig.10. Pt の不働態化特性 500°C

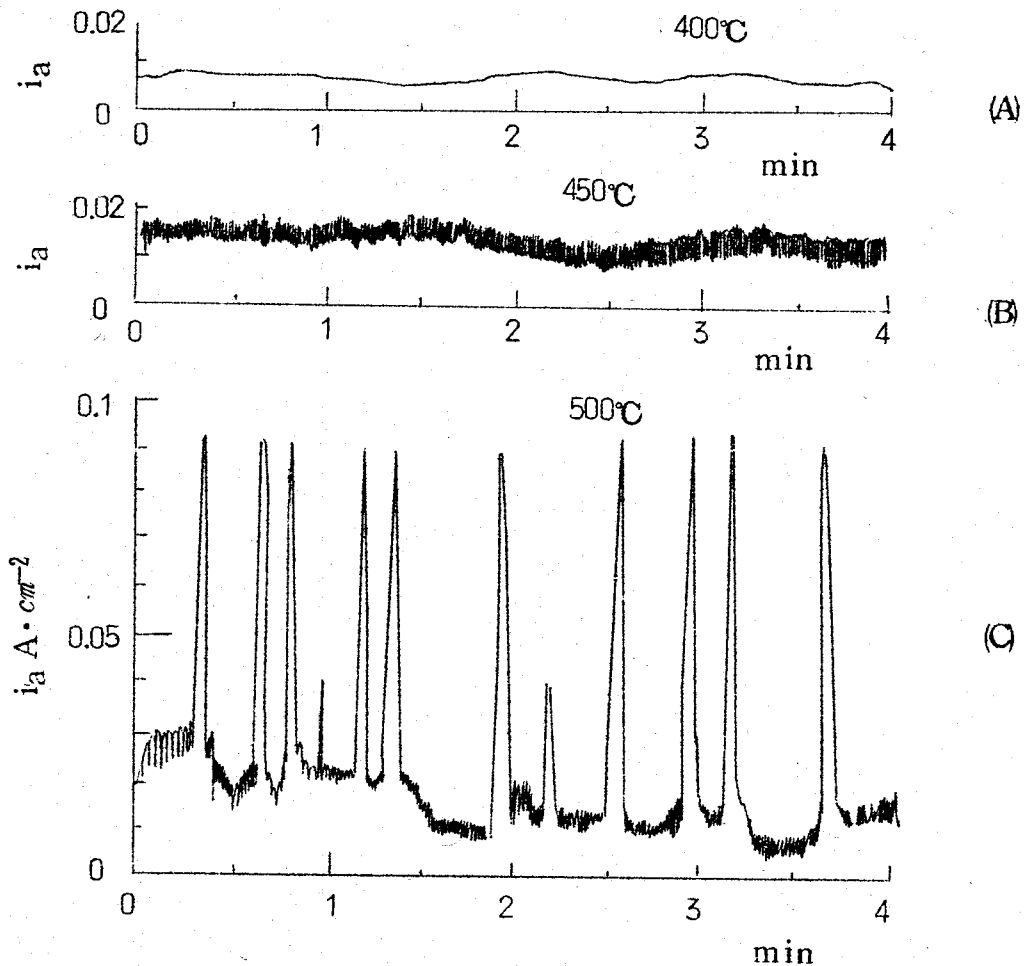


Fig. 11. 1.0 Vにおける不動態化保持電流

態化域の 1.0 V で定電位に保ち保持電流であるアノード電流の時間に対する変化を観測すれば明らかである。Fig. 11 の 400°C である (A) では、保持電流はゆるやかに変化する小さい電流であり、450°C の (B) では、多少大きくなり、細い振動が破壊と補修を示している。475°C を越すと、平均値としての保持電流はたいして増大することはないが、時々大きな振動が現われ、大きな破壊により一瞬間大きな溶解がおこり補修されることを示している。(C) の 500°C はこれを示している。

また、不動態化現象の特性を示す目安として、 $i_{a \max}$ と E_F の値が温度で変化する様子をみれば Fig. 12, Fig. 13. であり、 $i_{a \max}$ は 500°C を越えると急に大きくなり、550°C 以上では、この程度の O^{2-} 濃度では不動態化はおこらなくなる。 E_F は温度とともに連続的に貴に移っていく。この電位はすべて、各温度での Ag/AgCl (0.1) 電極基準であり、同一スケール上の比較は厳密には意味がない。

また、以上しめした不動態化の特性はすべて、 $10 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$ の電位走査の下で現われ

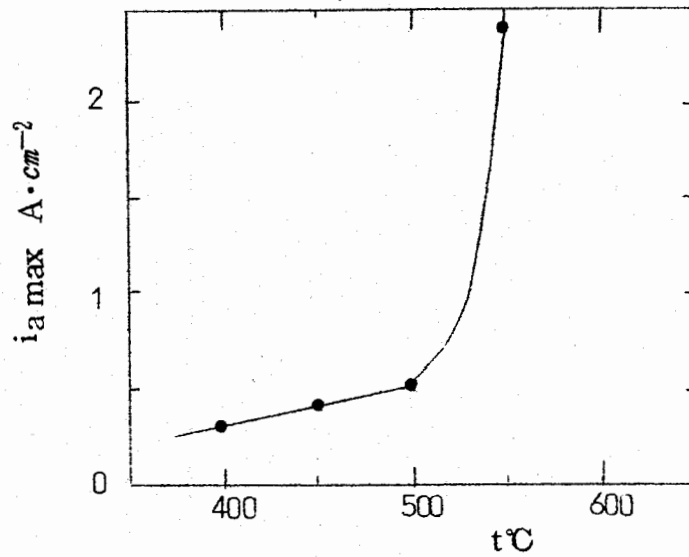


Fig. 12. Pt 溶解最大電流密度と温度との関係
($10 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$ アノード方向走査)

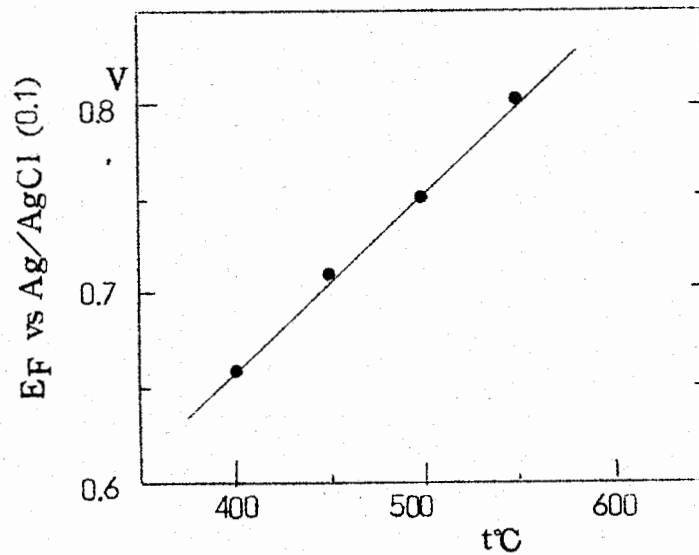


Fig. 13. Pt の溶解停止電位と温度との関係
($10 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$ アノード方向走査)

もので、走査速度がずつとおそくなり定常法に近づけば $i_{a \text{ max}}$ は小さく、 E_F も卑の方向にずれることは当然であり、ある一定条件下の相対的特性として認識すべきである。

以上の現象は純粋の [LiCl, KCl] 熔融塩として取扱っていたものの中の不純物としての存在する $10^{-6} \sim 10^{-7}$ の O^{2-} のためにおこつたもので、これを確めるために、人為

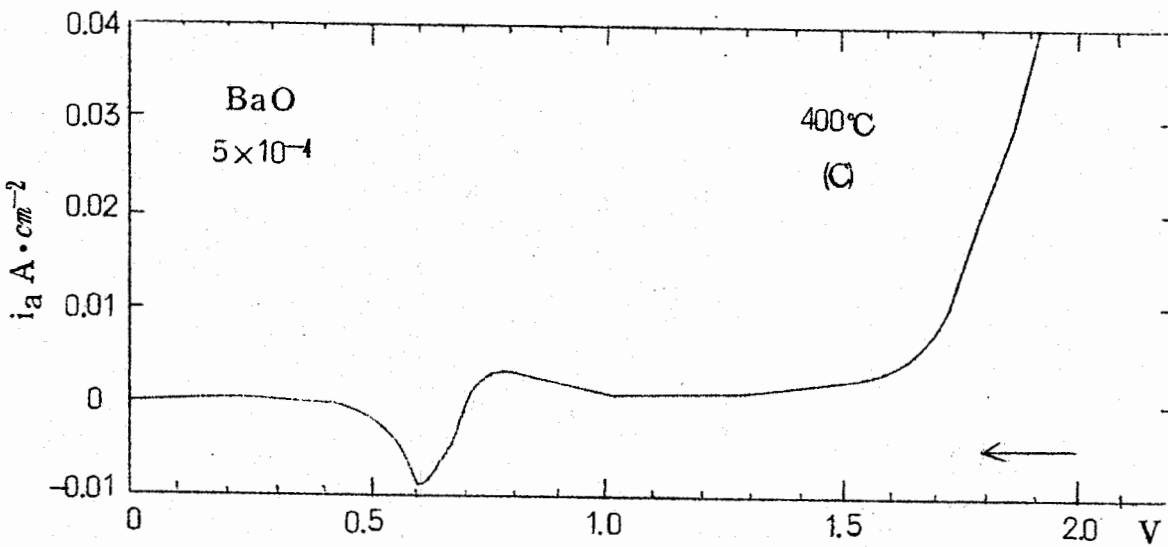
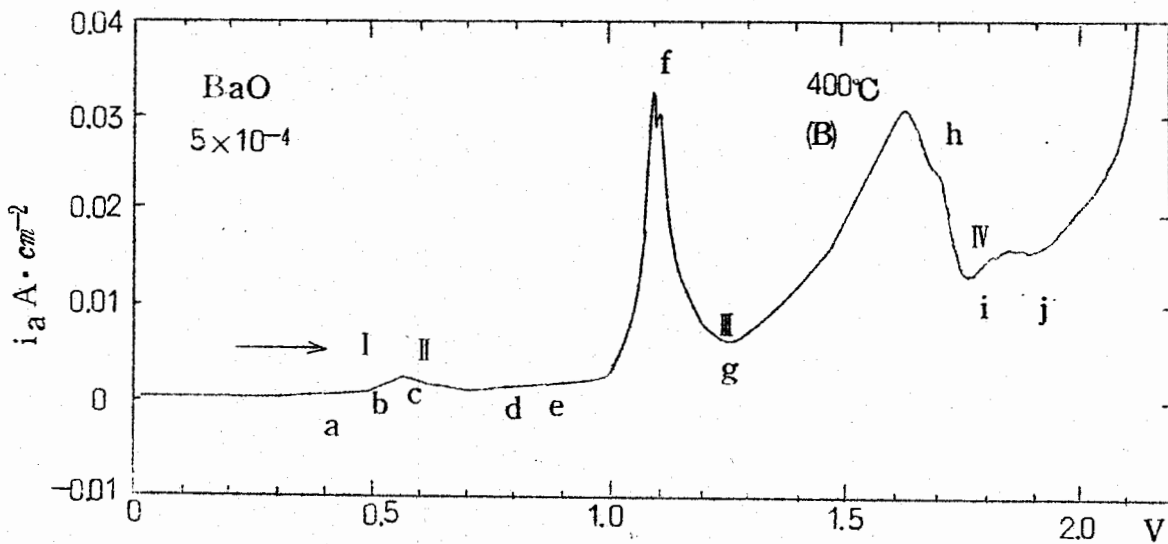
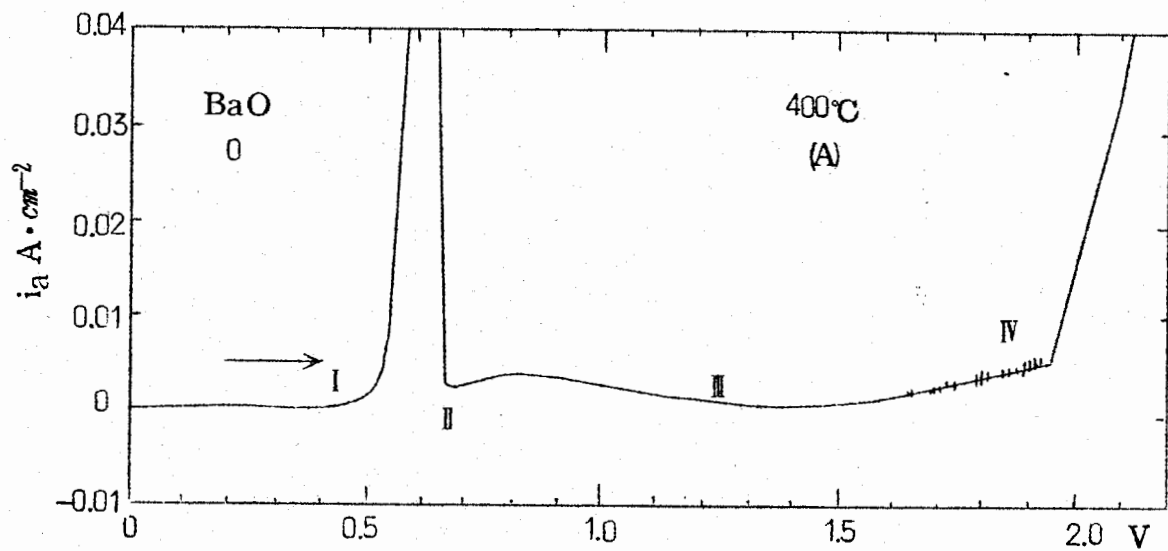


Fig. 14. Pt の不働態化特性に対する O^{2-} 添加の影響 400°C

的に O^{2-} を増して、その影響をしらべた。BaO, CaO, ZnOその他、塩化物熔融塩によくとける酸化物があるので、これを添加すれば O^{2-} の濃度を適当な希望値に調節することができる。BaOを加えて O^{2-} の計算濃度を(LiCl, KCl)単味の $10^{-6} \sim 10^{-7}$ から 5×10^{-4} イオン分率にした場合の例をFig. 14 ~ Fig. 19に示した。

400°Cの場合がFig. 14 (A), (B), (C)に示されている。まず(A)は(LiCl, KCl)単味の $O^{2-} 10^{-6} \sim 10^{-7}$ に対するFig. 8 (A)を比較のため、 i_a 軸の感度を10倍上げて示したもので、これと(B), (C)に示したBaO添加 $O^{2-} 5 \times 10^{-4}$ の特性と比較する。BaOを添加すれば、無添加の(A)にみられる0.6V附近の $0.3 A \cdot cm^{-2}$ にも達する大きな溶解電流は全く減少して、その $1/100$ にもならない小さい電流がabcと流れるだけで完全に不動態化する。さらに電位を上げれば、1.0V附近でefと流れ1.1Vで山となり、ふたたび1.25Vで底となる。この部分はBaO無添加の(A)では現われない O^{2-} の増加につれて流れ出す領域であり、 O_2 の発生ではない。電位がふたたび上昇すると、電流はghと流れ1.65Vで山、1.75Vで底となる。1.8Vからijと少し流れ、1.9Vから Cl_2 が発生する。2.0Vで保つていると、後にFig. 20で説明するように塩素過電圧が低下する。電位を下げる場合は(C)で、 Cl_2 過電圧は小さくなっているので1.7Vまでは Cl_2 の発生、1.6で Cl_2 停止後、(B)にみられた山や底はみられず0.8Vで活性化して溶解し、直に溶出イオンの電着がみられる。

Fig. 15の450°Cでは、fの電位が400°Cの場合より下り、電流も多少は小さくなってくる。hの山もずつと小さくなり、電位も多少は下っている。iの底になれば直に Cl_2 が発生する。次第に Cl_2 過電圧が減少することは400°Cと同様である。電位を下れば、0.8Vで不動態被膜が不安定となり、0.7Vで大きな活性化溶解がおり、溶出イオンの電着カソード電流とこれを打消す溶出電流がふたたび流れる。(B)のcd間は非常に小さい保持電流で被膜が維持されるのに、電位を下げる方向では、このような活性化がはげしくおこることは被膜の本質を推定する有力な情報となる。

Fig. 16に示す500°Cは Cl^- の破壊作用が急に活発となる温度で、(A)のBaO無添加の場合の不動態化も0.7~1.0にわたつての大きな振動電流がみられ、はげしい被膜の破壊と補修の競合が想像される。しかし、 O^{2-} を 5×10^{-4} にすれば(B)に示されるように、0.7Vの溶解は全く停止する。(D)の山は450°Cと同じ(i 軸の感度 400° にくらべて $1/2$)で電位が下っているだけであるが振動がみられる。(G)の山は450°Cにくらべて、ずつと小さくなり(H)の底は450°Cまでの1.75Vが、この500°Cでは1.3Vと大巾に低

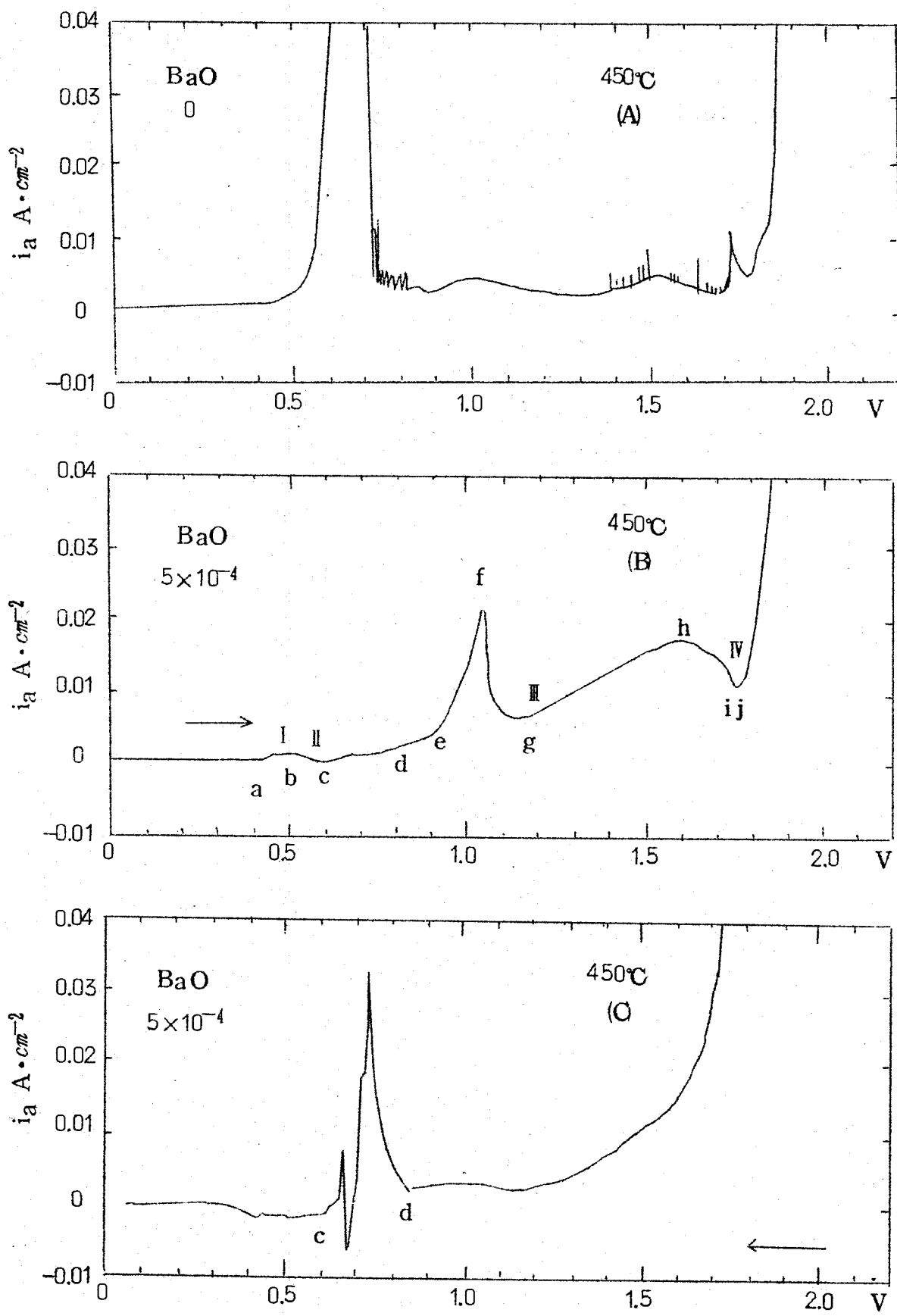


Fig.15. Ptの不動態化特性に対する O^{2-} 添加の影響 450°C

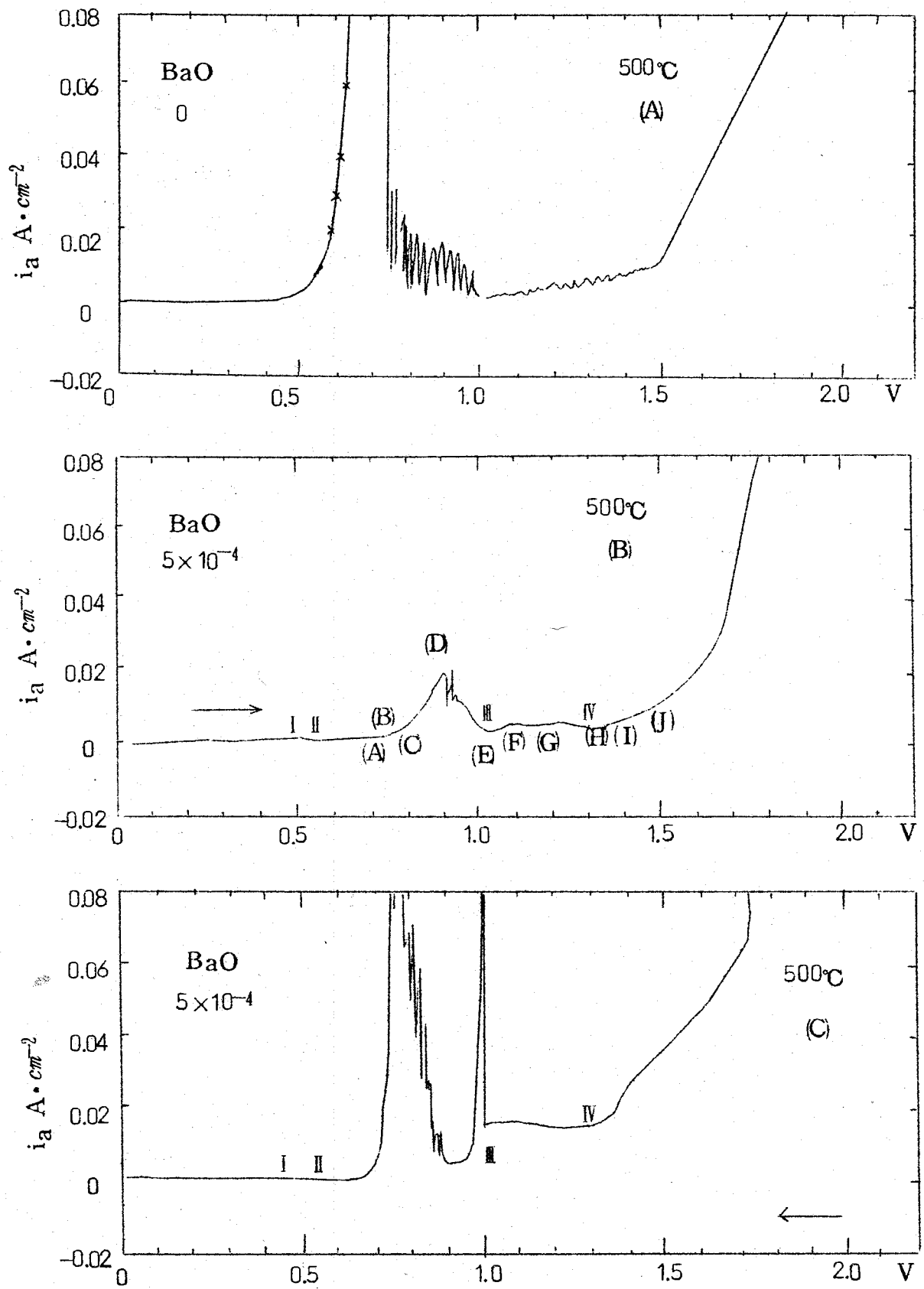


Fig.16. Pt の不働態化特性に対する O^{2-} 添加の影響 500°C

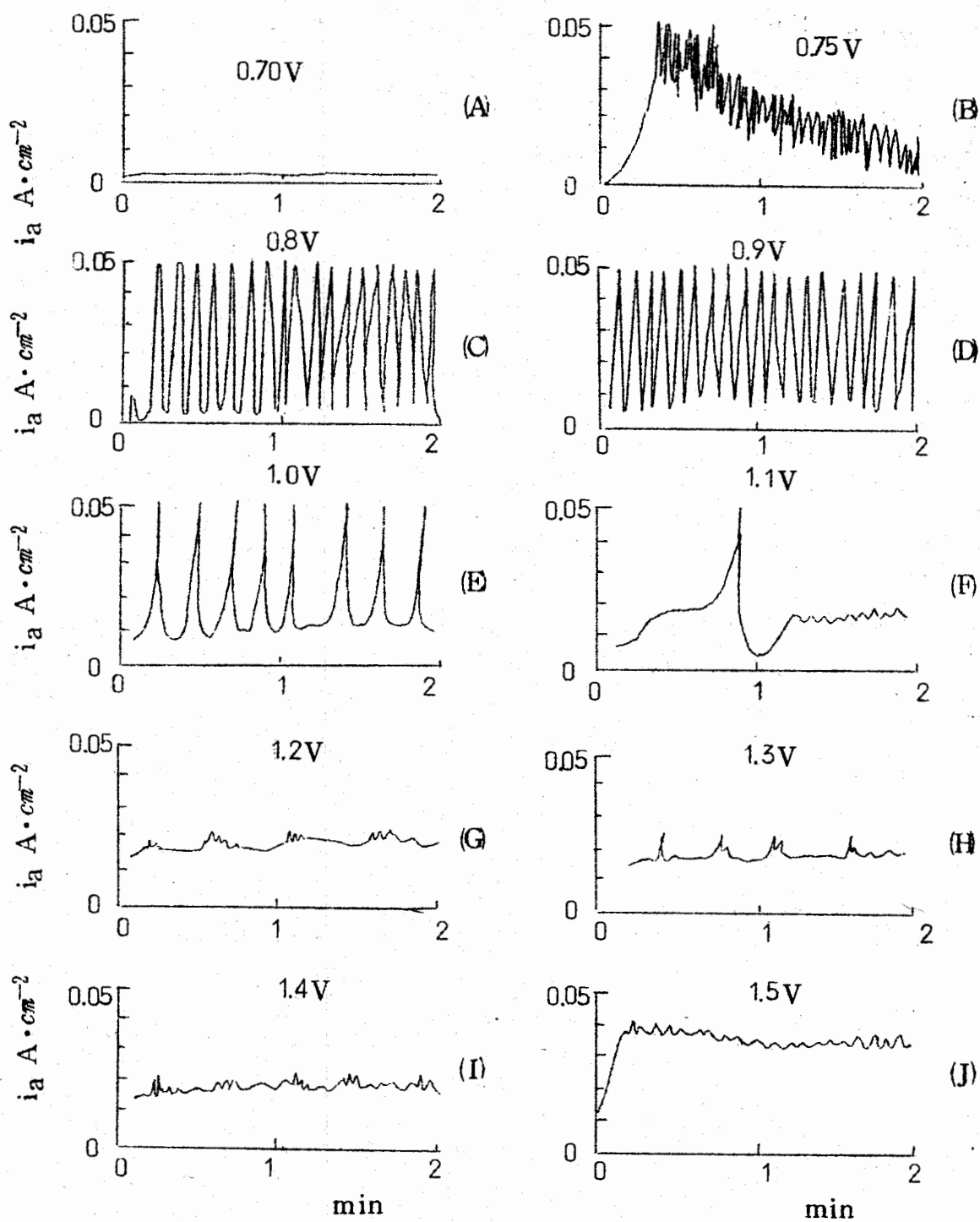


Fig. 17. Pt 不動態化保持電流の時間的変化
 BaO 5×10^{-4} モル分率 500°C
 Fig. 16. (B) 参照

下している。 Cl_2 は1.4Vから発生している。電位を下げれば、1.0V 附近で大きな活性化電流が一瞬流れて、これは電位上昇の場合の(D)に対応する。0.8Vではげしく活性化し、カソード電流は認められない。以上、500°Cでも O^{2-} が増加すれば、完全な不動態化がおこるようみられるが、(B)の(A)~(I)間の各電位で定電位に保ち流れているアノード電流を測定すればFig. 17 (A)~(J)である。

0.7Vまでの不動態化領域の電流はおだやかで小さいが、0.75Vを過ぎると(B)のように振動がはじまり、(C)→(D)と電流が増す部分では振動も一段とはげしくなる。この部分はI, IIの被膜の破壊と新しい被膜の生成を想像させる。新しい被膜IIIが生成すれば(E), (F)と振動はゆるやかになり、(G)→(J)まで保持電流は増しても振動はみられない。

Fig. 18. Fig. 19 はそれぞれ400°Cおよび500°Cで電位を上げ、折り返し下げし、これを各電位で繰返し、不動態化と活性化の関係を明らかにしようとしたものである。

いずれの場合も0.8Vまでの不動態化では、電位を下げて活性化はおこらないで、被膜の還元と溶出Ptイオンの電着のカソード電流だけであるのに、0.9Vを越えて、それまでのI, IIの被膜を酸化して改質しようと、電位を下げた場合に活性化がおこることを示している。温度の高い500°Cでとくに著しい。

以上の O^{2-} の増大による著しい不動態化現象はBaOの添加だけでなく、塩化物溶融塩の中によく溶解する酸化物である O^{2-} のdonorを加えればすべておこり、ZnOの場合に全く同様であることを認めている。溶解度の小さいMgOは添加しても全く効果は認められなかつた。

4 考 察

以上の測定結果から、水溶液系の不動態化によく似てはいるが、なかなか複雑なPtのアノード溶解特性をつぎのように推定してみた。Ptにはその塩化物から明らかなように、 Pt , Pt^{2+} , Pt^{3+} , Pt^{4+} の各イオンがあり、Fig. 21のa~dに示されるように Pt^+ と Pt^{2+} , Pt^{2+} , Pt^{3+} と Pt^{4+} とはその電位が互いに接近している。まず、単純なアノード溶解過程はFig. 6に示されたとおりに、まず $\text{Pt} \rightarrow \text{Pt}^+$ がおこり、これは $130 \text{ mV} \cdot \log i_a$ の急な傾きをもち、電位の接近している $\text{Pt} \rightarrow \text{Pt}^{2+}$ がつづいておこり、これは $60 \text{ mV} \cdot \log i_a$ のゆるやかな傾きであるので、 i_a が増せば、その増し分はほとんど Pt^{2+} の溶解となる。Fig. 10(A)に示されるように、溶解電流が大きくなれば、Pt表面の Pt^{2+} の濃度は急に大きくなる。Ptの酸化物としては PtO が溶融塩中の性

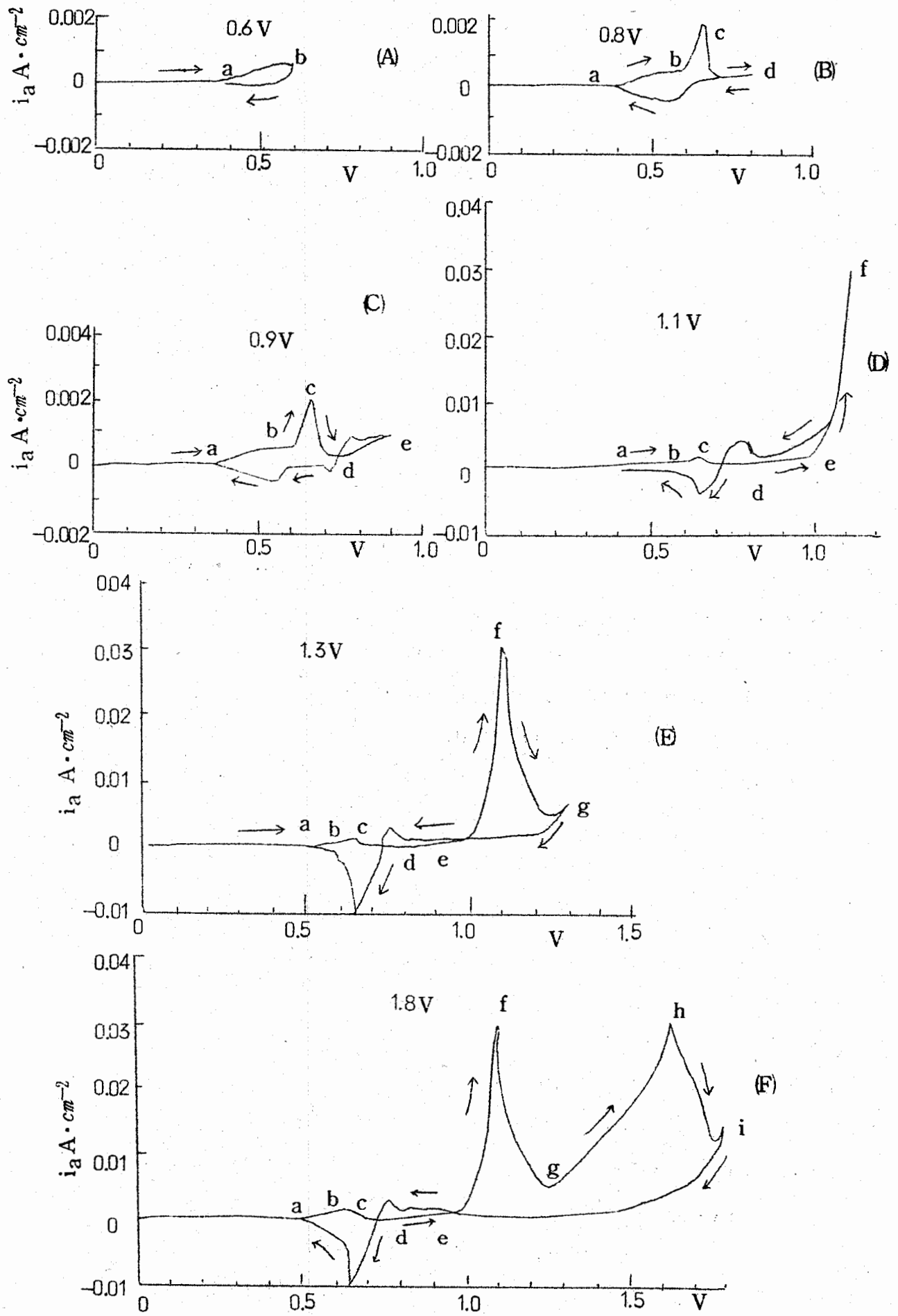


Fig.18. Ptの不働化, 活性化の相互関係. BaO 5×10^{-4} , 400°C

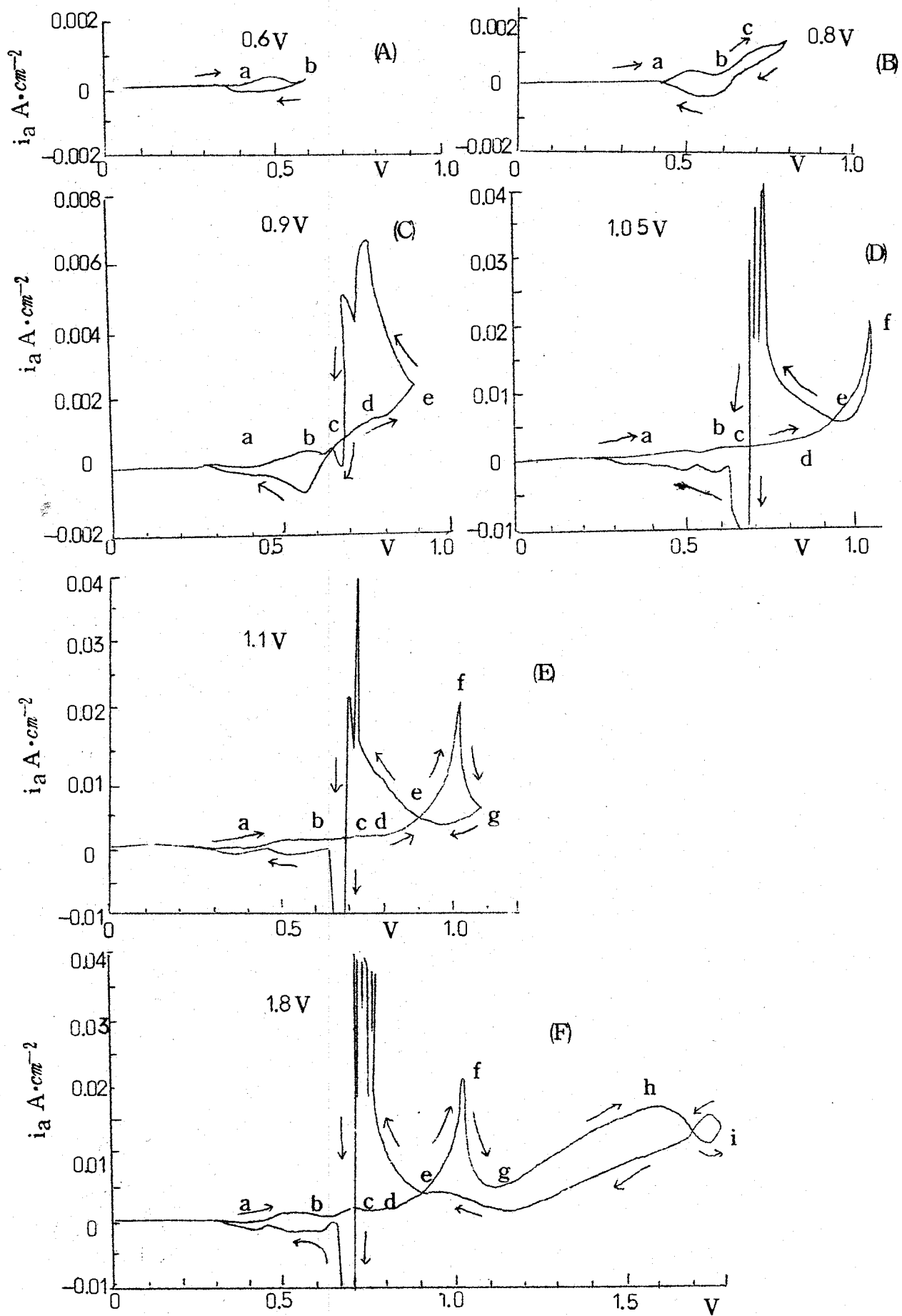


Fig. 19. Ptの不動化, 活性化の相互関係 BaO 5×10^{-4} , 500°C

質の知られている唯一のもので、その溶解度積 $L = [Pt^{2+}][O^{2-}]$ は $450^{\circ}C$ で 10^{-8} イオン分率⁽⁶⁾⁽¹⁰⁾ であると推定されている。本実験で使用した $[LiCl, KCl]$ 単味の溶融塩の中の $[O^{2-}]$ は $10^{-6} \sim 10^{-7}$ と推定されているので、Pt表面の $[Pt^{2+}]$ が $10^{-2} \sim 10^{-1}$ となれば、表面に PtO の不溶性被膜が生成する。Fig. 10. (A) II の領域はこの PtO で、 O^{2-} を増した Fig. 14 (B) の b は Pt_2O であろう。この PtO は $1.15V$ で PtO_2 の3価のイオンで溶解し、この濃度が上れば Pt_2O_3 となつて被膜を生成し、Fig. 10 (A) III の領域となる。電位が上れば、 Pt_2O_3 は PtO_2 となりIVとなる。Fig. 8 の $400^{\circ}C$ では、この PtO_2 となる速度がおそいため、 Cl_2 の過電圧に大小のある2種のPtの状態がみられた。Fig. 20に示されるように、 $2.0V, A$ で長くおけば完全に PtO_2 となり過電圧は小さくなり、Bの分極特性を示して、 Cl_2 を発生する。しかし $1.5V$ まで低下させれば、この PtO_2 は Pt_2O_3 に還元されて、再び過電圧の大きい特性を示す。この還元電位は $1.7V \sim 1.8V$ にあり、これが PtO_2 の生成電位でもある。

Fig. 12に示されているPtの溶解最大電流密度、 $i_{a\max}$ は $500^{\circ}C$ 以上で急に大きくなっている。これは (1) PtO の溶解度積が $500^{\circ}C$ 以上で急に大きくなるためか、(2) 温度が上つたために、濃厚な $PtCl_2$ を含む $[LiCl, KCl]$ 溶融塩の粘度が低下して、拡散恒数が大きくなり、拡散層も薄くなり、溶解電流が大きくなつてもPt表面の Pt^{2+} の濃度が上らないためか (3) 表面に生成する酸化物が緻密な被膜をつらないで、Bulkにとり去られるためかである。

Fig. 6のようなアノード溶解のTafel線を $550^{\circ}C$ で描いて $400^{\circ}C$ と比較しても、ほとんど変化はないので(2)は考えられないが、Fig. 16 (C) の $0.7V$ 附近に溶出 Pt^{2+} の電着カソード電流が認められないことをみると、Pt表面の溶出イオンのBulkへの拡散は $500^{\circ}C$ で急に速になつていていると考えられる。(3)は Fig. 11, Fig. 19の不働

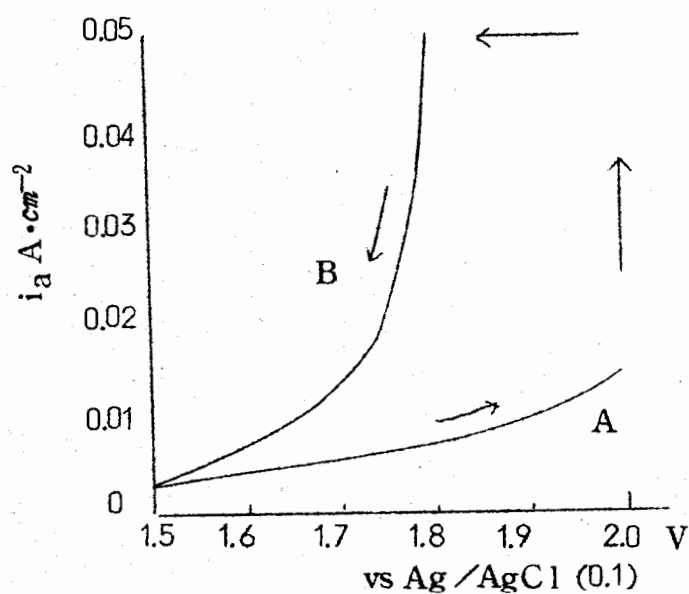
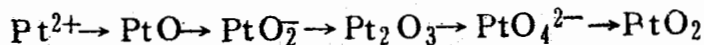
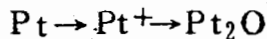


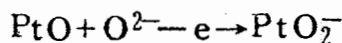
Fig. 20. Pt の塩素過電圧 400°

態化保持電流に大きな振動がみられることから最も有力である。

以上のように、本研究で明らかにしたPtの不動態化現象は

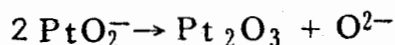


のようなPtの1価から4価までのイオン、酸化物、酸化物イオンを考えて説明することができる。Fig. 14 (B)のa→b→cはPt→Pt₂O→PtOの生成による不動態化であり、d→e→fとアノード電流が流れるのは、



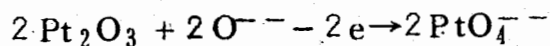
となつてPtOがPtO₂⁻へと酸化溶解するためである。この部分はO²⁻の添加を多くすれば、eの溶出のはじまる電位が下り

$E = E^0 + (RT/F) \ln (a_{\text{PtO}_2^-} / a_{\text{PtO}} \cdot a_{\text{O}^{2-}})$ に従い、fの波高も大きくなることおよびFig. 14.(A)のBaO無添加、O²⁻の少ない場合のe→fは僅かの電流でⅢとなることも符合している。溶け出したPtO₂⁻はO²⁻を消費する反応であるから電極表面で局所的なO²⁻の欠乏を招き



となり、再びgで不動態化被膜を生成する。

PtOまでは緻密であるが、これをPtO₂⁻→Pt₂O₃にしてしまうと、電位を下げた場合に被膜が破壊し易くなり活性化すること〔Fig. 18. (C), Fig. 19. (C)〕もこの説明を裏書きしている。つぎに、Fig. 14 (B)のgからhへは

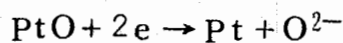


に示されるPtO₄²⁻となる酸化溶出で、これは再びO²⁻の局所的欠乏により

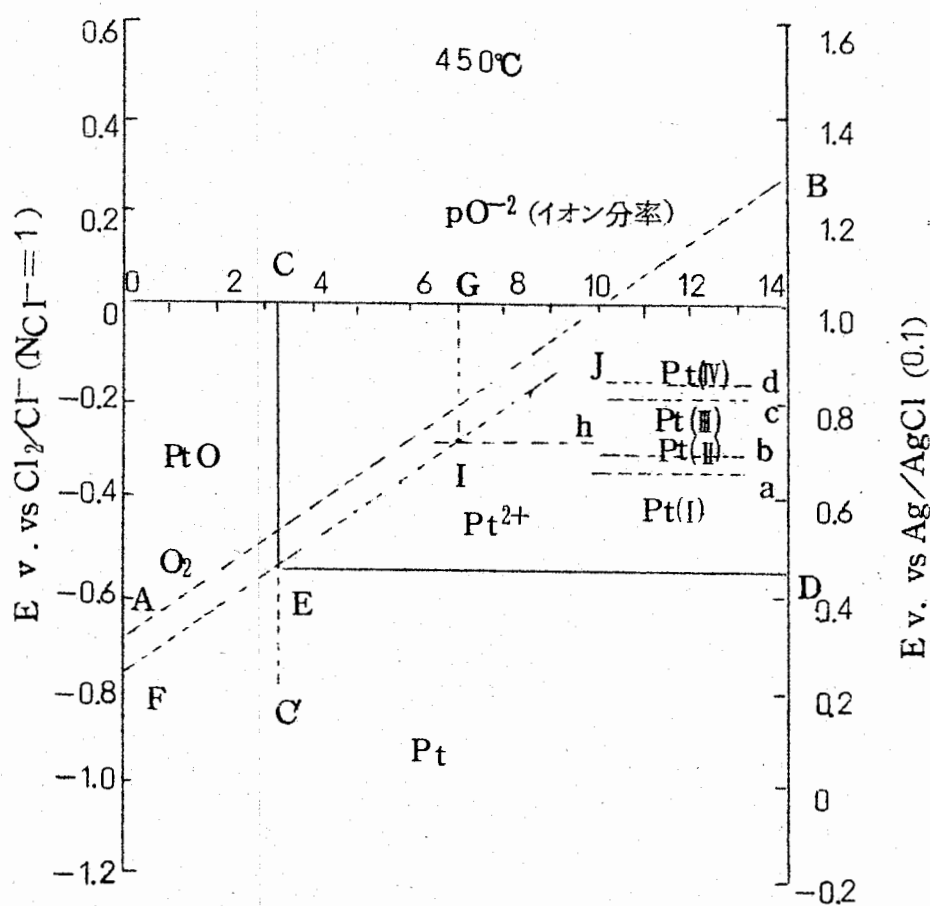
PtO₄²⁻→PtO₂ + 2O²⁻となりiに達する。i→jはPtO₂の完全な被膜が成長する段階で、前述のCl₂過電圧の関係からも、このPtO₂は1.7~1.8で生成、還元を示している。

以上の現象にはO²⁻→O₂の酸素ガスの発生は現われていないが、これはO²⁻を添加したといつても5×10⁻⁴の微量な例を示したからである。O²⁻→O₂のアノード電流は、0.4V位から流れ出すので、Pt→PtOと重なっている。O²⁻を多量に加えればPt→PtOの部分に大きなアノード電流がみられる。これは、O²⁻→O₂の電流で、不動態化電流ではない。

以上の現象を熱力学的に考察するため、久松⁽⁵⁾増子⁽⁶⁾らにより行なわれている電位— pO^{2-} 図の助けを借りて行なつた。熱力学的にはPtOの溶解度しか利用できないので他はすべて取扱えない。PtOのLをLaitinenの実測値⁽¹⁰⁾から 10^{-8} (イオン分率単位)として作製したものがFig. 21である。ABは1気圧の酸素電極電位で pO^{2-} が10以下では Cl_2 より O_2 の発生が容易であることを示している。a, b, c, dは Pt^+ , Pt^{2+} , Pt^{3+} , Pt^{4+} の標準電位で、モル分率単位、濃厚溶液基準の値である。FJは



の平衡を示す線で、これは $L = (Pt^{2+})(O^{2-}) = 10^{-8}$, 希薄溶液での Pt^{2+} の活量係数を0.065としてbの Pt/Pt^{2+} の電位から算出した希薄溶液におけるものである。 Pt^{2+} の活量係数を濃厚溶液基準 ($N_{Pt^{2+}} = 1$ イオン分率基準)で0.065としたのは、 Pt/Pt^{2+} の標準電位が塩素電極基準で $E_p^0 (N_{Pt^{2+}} = 1 \text{基準}) = -0.30V$ であり、Laitinenの希薄溶液基準では $E_1^0 = -0.22V$ であるから、この差から求めたもので



ある。Fig. 21に対し、450°CのPtO不動態化電位+0.71V (vs Ag/AgCl (0.1)) hを引き、FJとの交点Iを求めれば、これから本測定でつかった〔LiCl, KCl〕単味の熔融塩の中の pO^{2-} がG点として求められ約7である。実際には6位と予想されるが、このずれは、hの0.71VをPt/Pt²⁺の標準電位をこえた平衡論的には考えられない値として入れているところにあり、このE_Fは定常法ではもつと卑であることから考えても、hを少し下げで見積れば pO^{2-} は6となる。つぎにBaOを 5×10^{-4} モル分率添加すれば、 $pO^{2-} = 3.3$ としてCC'を引きFJとの交点Eを求め、EDを引けば、このO²⁻濃度の下での不動態化電位として0.45Vが得られる。Fig. 15 (B)からE_Fは0.55Vであるが、定常法からのずれとして理解できる。

5. あとがき

熔融塩系の金属の腐食反応の基礎研究として、他の測定値が最もよく集積されている、〔LiCl, KCl〕系の中での理想化された単純アノード溶解過程を電極反応論的に検討した。その結果、単純な拡散支配の溶解過程と白金にみられるような微量O²⁻イオンとの相互作用による不動態化過程が明らかにされた。

不動態化過程は、単に溶解が止り塩素が発生するという単純なものではなく、Ptの1価から4価までの酸化還元が関係することが明らかにされた。このような現象の究明にはPotentiokinetic法が有効であることが確められた。すなわち、Fig. 14 (B)のような特性をもつ系を電流規正下で測定したのでは、a→fからすぐCl₂の発生となり、逆に電流を減ずれば、Fig. 14 (C)のようになり、大きな矩形のヒステリループが現われるので、そのループの中に負性抵抗的な分極曲線が存在することは推定できる。しかし、この中に、gh, ijのような小さい山があることは予想できない。

熱力学的な電位— pO^{2-} 図が、これらの系の予測に有力であることも確められた。しかし、電極表面現象では、過渡的に不安定な各種の酸化物、酸化物イオンが生成するもので、これを含めて扱うことはできないので当然ながら限界がある。

本研究は現在継続中であり、さらに種々な系にその取扱いを拡張中である。

本研究に対し昭和39年度文部省科学研究費、各個研究の助成を受けた。また、本研究は東京工業大学 杉野喜一郎教授 を代表者とする昭和39年度文部省総合研究「応用電気化学プロセスのメカニズム解明」の一部となるものである。記して心からの謝意を表わす。

(昭和39年10月10日受理)

文 献

- (1) M. J. N. Pourbaix, "Thermodynamics of Dilute Aqueous Solutions" (1949). Edward Arnold Co. (London).
- (2) R. Littlewood, E. J. Argent, *Electrochimica Acta* 4, 114 (1961).
- (3) 高橋正雄, 電気化学, 28, 607 (1960).
- (4) R. Littlewood, *J. Electrochem. Soc.*, 109, 525 (1962).
- (5) 久松敬弘, 増子 昇, 溶融塩 7, 520 (1964).
- (6) 増子 昇, 久松敬弘, 岡田雅年, 溶融塩 6, 569 (1963).
- (7) 浜部直彦, 溶融塩, 6, 155 (1963).
- (8) 高橋正雄, 電気化学, 25, 432 (1957).
- (9) 高橋正雄, 電気化学, 28, 660 (1960).
- (10) H. A. Laitinen, B. B. Bhatia, *J. Electrochem. Soc.*, 107, 705 (1960).

バナジウム酸化物より純金属バナジウムの製法について

東北大学金研 竹内栄・渡辺治
昭和電工中研 渡辺英哉

I. 緒言

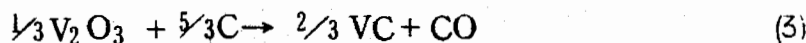
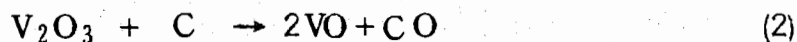
金属Vは高温の機械的及び耐蝕性に優れた性質を有し、特に弾性率/比重の比が非常に大きいことや、磁化率が非常に小さいこと及びその他熱的、電気的諸性質から注目されつつある金属である。現在は単体としてはX線装置のターゲットに使用されているに過ぎないが、合金元素としては耐熱材料として或いはTi, Zr等との合金元素としてかくべからざるものである。従って高純度の展延性あるVが工業的に安価に得られるならばその性質の特性より特別な構造材として大いに発展する可能性を有するものと考えられる。

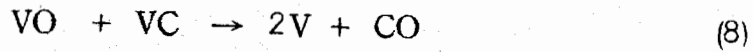
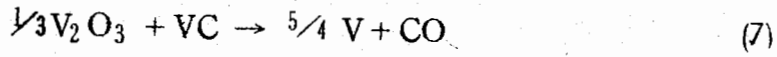
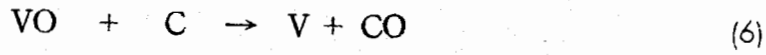
この金属の製法に関する研究は1927年 Marden⁽¹⁾等のV₂O₅のCa還元によつて展延性品を得てから注目を浴び、その後数多くの研究が見られる。しかしそれ等の研究の大部分は酸化物、塩化物の金属による還元或いは熱分解法の研究であつて、還元剤として最も安価な炭素による酸化物の還元についての試みはこれ迄の所多くの研究がなされていない。又酸化物を原料とする電解についての報告も殆んど見当らない。それ故我々は酸化物の炭素還元及び電解還元によつてどの程度のV金属が得られるか、又得られたものを可溶性陽極として溶融塩電解精製法によつて高純度のV金属を得ようとする方法の検討を行なつたのである。

II. V₂O₃の炭素還元

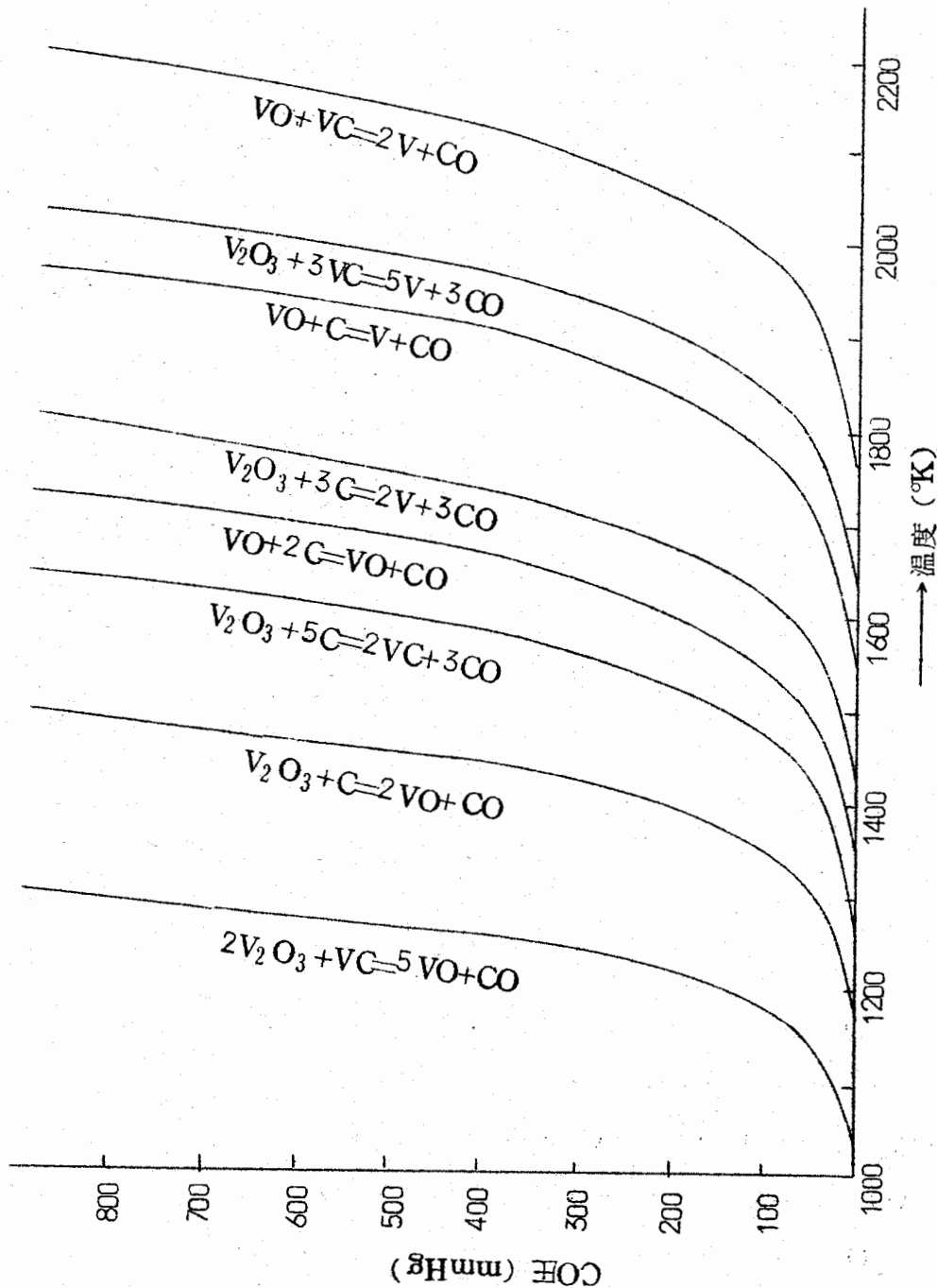
II-1 熱力学的考察

Vの酸化物、炭化物には種々の形態が存在する故V酸化物と炭素との反応によつて出来得るであろうと考えられる二、三の反応からV金属を得るための必要な条件を検討して見る。即ち





等の反応形式を一応考える。これ等各種の反応に対する生成遊離エネルギー変化 ΔF を温度と平衡CO圧との関係で表わすと第1図に示すとくなる。この図からV金属を得るには一応1600°C以上の高温でしかもCO圧を低く保つことが必要条件であることが予想されるであろう。



第1図 バナジウム酸化物と炭素との各種の反応に於ける温度とCO平衡圧の関係

II-2 実験方法

市販の V_2O_5 を $600^\circ C$ で5時間水素還元して得られる V_2O_3 に分解黒鉛を加えてプレス成型したものを試料として供した。炭素還元炉は通常の炭素抵抗加熱の真空タンマン炉を使用し、坩堝には黒鉛を用いたが坩堝から試料への炭素の侵入は無視し得る程度と考えて良い。⁽²⁾ 還元は反応中 10^{-2} mm Hg 程度に保たれた。

II-3 実験結果並びに考察

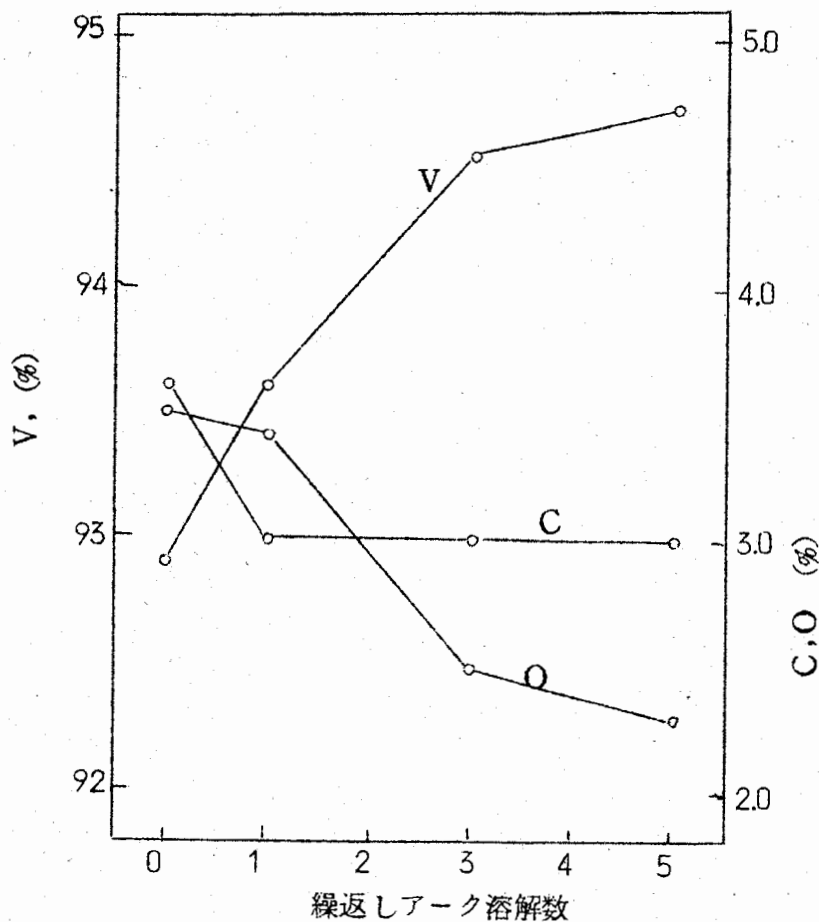
V_2O_3 のC還元では上述の如く $1600^\circ C$ 以上でしかも低圧での還元が必要であるが、炭素還元ではKroll⁽³⁾氏によつて指摘されているように $1580^\circ C$ 附近で熔融する現象が認められる。それ故一応還元温度を $1550\sim 1560^\circ C$ に保つて行なつた結果を表1に示した。この表に見られる様にC添加量によつてCとOの含有量が相対的に変化し、V濃度は増す傾向が認められ略94%程度のものが得られることが知れる。この炭素還元ではより系統的種々の条件で行なえばV濃度が更に多少高くなることが期待出来る。しかし上述の如く

第1表 V_2O_3 の炭素還元に於ける炭素添加量と生成物の品位

添加炭素量 (mol)	還元温度 ($^\circ C$)	還元時間 (hrs)	化学分析値 (%)		
			(C)	(O*)	(V)
2.50	1550	2	0.20	14.60	85.2
2.75	1560	2	0.97	8.23	90.8
3.00	1560	2	2.04	6.36	90.6
3.20	1560	2	3.60	3.50	92.9
3.30	1560	2	4.40	3.10	92.5
3.50	1560	2	5.95	0.35	93.7

* V, C分析値より算出した値

V金属を得るにはより高温であることが望ましいことからこの条件に出来るだけ近づけるため水冷銅坩堝を用いて低圧アーク熔解を行なつた。即ち V_2O_3 に 3.2 mol C を添加して真空還元を行ない、得られた還元物を約 200 mmHg の Ar 圧の下でアーク熔解を行なつた。その結果を第2図に示す。図に見るごとく5回の熔解によつて約2%のV濃度の増加が見られより脱CO反応が進んだことを示す。C含有量に比しO含有量の減少の著しいのはVOとしての蒸発が影響しているものと考えられる。



第2図 V_2O_3 の炭素還元生成物の繰返しアーク溶解によるV, C, O濃度

Ⅱ バナジウム酸化物の電解還元

V酸化物を原料として直接電解還元する場合Vには低次の酸化物が安定に存在することからこれ等の酸化物に対する溶媒として比較的有効な $CaCl_2$ を用いることを考え $V_2O_5 - CaCl_2$, $V_2O_3 - CaCl_2$ 系浴についての直接電解還元を試みた。

Ⅱ・1 電解装置及び実験方法

電解装置は既報の TiO_2 の電解⁽⁴⁾に用いたと同じような炭素抵抗加熱体を用いたが、今回は密閉式型の炉を使用して空気による電析物の汚染を出来るだけ防止した。原料としての V_2O_5 は市販のものを用いたが V_2O_3 は V_2O_5 を $500 \sim 600^\circ C$ での水素還元で得られたものを用いた。

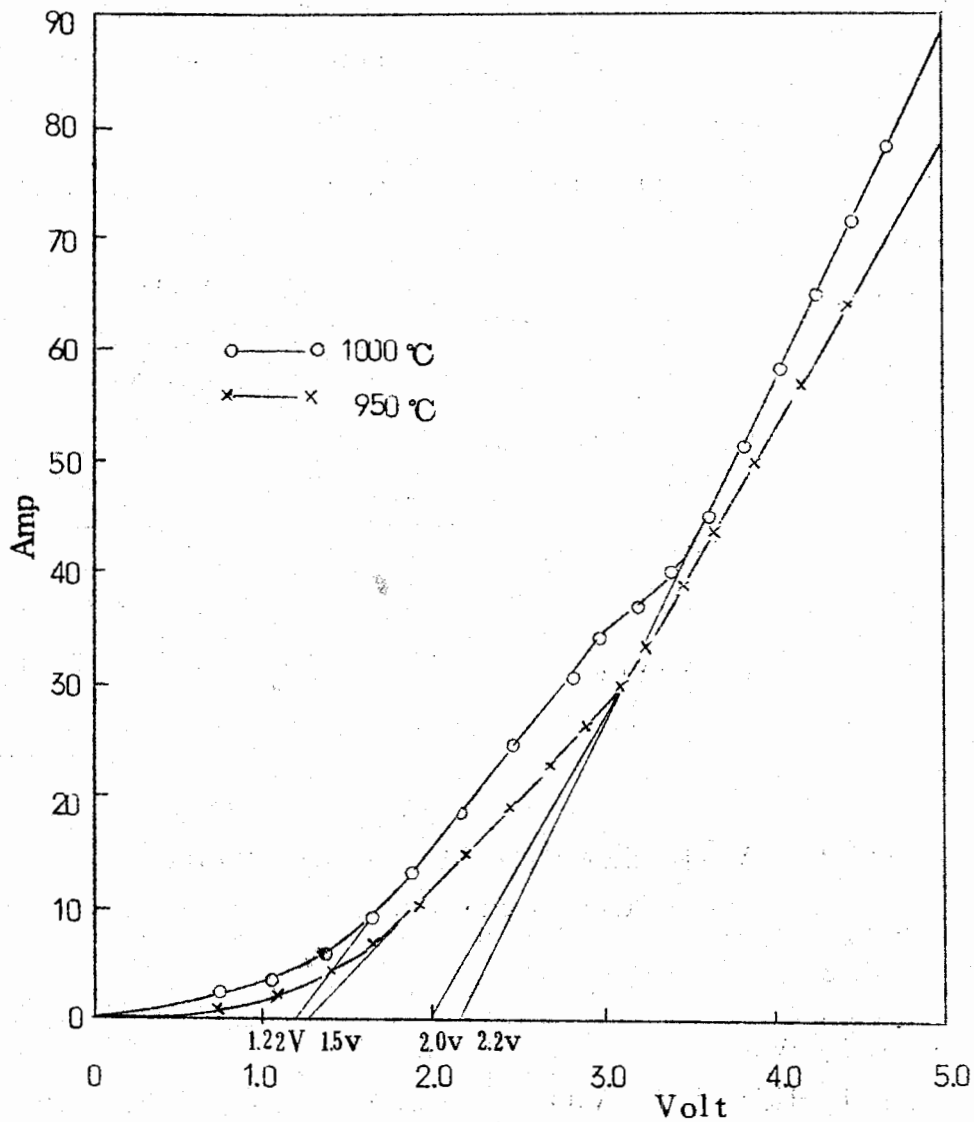
陰極としては Mo 或いは軟鋼棒を使用した。唯この際 18-8 ステンレス棒を用いた場合もあつたが好ましい結果が得られなかつた。

Ⅱ・2 実験結果並びに考察

Ⅱ・2・1. V_2O_3 の電解還元

まず電解に際しては電解電圧を知ることが必要である。それ故 V_2O_3 の分解電圧を $CaCl_2-V_2O_3$ (4%) 浴について測定した。その結果を第3図に示す。 V_2O_3 の理論分解電圧を $V_2O_3 + C \rightarrow VO + CO$ 及び $VO + C \rightarrow V + CO$ に分けて計算すると $1000^\circ C$ でそれぞれ0.7V, 1.0Vの値となる。この値が図に示される1.22V, 2.0Vに相当しているものと解するとすれば V_2O_3 の電解には少なくとも2.0V以上の電圧が必要となる。従つて我々は2.0~4.0Vの間で電解を行なつた。

第2表には $1000^\circ C$ に於ける V_2O_3 の電解に際しての陰極電流密度と析出金属の純度



Decomposition voltage in $CaCl_2-V_2O_3$ System.

第3図 V_2O_3 の分解電圧

第2表 CaCl₂-V₂O₃ (4%) に於ける陰極電流密度と析出物の品位 (1000°C)

電流密度 amp/dm ²	分析値 (%)			硬 度 V·H·N
	V	C	O	
500	97.28	1.37	1.35	408
300	98.17	0.32	1.51	573
200	97.01	0.43	2.56	652
100	95.72	0.26	4.02	992

との関係を示した。電流密度が低い程析出金属中の酸素濃度が高くなる。炭素については300 amp/dm² 以下では比較的 low 且つ著しい変化が認められないが500 Amp/dm² ではかなり高い値を示すようになる。硬度とC, Oを比較すると硬度にはOの含有量がかかり影響があることが認められる。

又この表に見るごとくV₂O₃ の直接電解還元では98%以上の純度のV金属が得られることがわかる。

第3表はV₂O₃電解の際の温度の影響について調べたもので高温程Cの含有量が多くなっているが、O含有量は著しい変化を示さないが900°Cでは多少脱酸が不十分の様に見える。高温程C量が高くなっているのはV + CO = V(O) + Cによつて生ずるCによる汚染と考

第3表 CaCl₂-V₂O₃ (4%) 浴の電解における温度と析出品位の関係 (400 amp/dm²)

電解温度 (°C)	分析値 (%)		
	9V	C	O
900	97.24	0.92	1.58
950	97.48	1.11	1.22
1000	97.28	1.37	1.35
1200	96.20	2.34	1.46

第4表 V₂O₃ 電解に於ける電解浴組成の品位の関係 (1000°C, 400Amp/dm²)

電 解 浴	分析値 (%)		
	V	C	O
CaCl ₂ -V ₂ O ₃	97.28	1.37	1.35
CaCl ₂ -KCl (10%) -V ₂ O ₃	95.09	1.40	3.51
CaCl ₂ -CaO (1%) -V ₂ O ₃	96.47	0.97	2.56
CaCl ₂ -CaO (1%) -KCl } (10%) -V ₂ O ₃	95.33	1.95	2.72

られる。

又第4表は電解浴組成の影響について調べたもので、浴としてはCaCl₂のみか、これに少量のCaOを加えたものが良いと言えるであろう。

III・2・2. V₂O₅ の電解還元

V₂O₅ は融点が高いことからCaCl₂に対する溶解度も高いことが期待出来るのでこれを直接原料として電解を試みた。V₂O₅の場合もV₂O₃と同じく低電流密度程、析出金属中の酸素含有量が多いことが認められた。しかしこの場合にも97%前後の純度をもつV金属が得られた。

IV 電解精製法による高純度化

電解還元及び炭素還元で得られたものはそのままでは使用し得る程度のものではないのでこれを可溶性陽極として溶融塩電解精製を行なつて高純度化することを検討した。尚実験装置及び方法はTiの場合⁽⁴⁾に準じて行なつた。唯陽極物質を入れる坩堝には不透過の黒鉛坩堝を使用した。

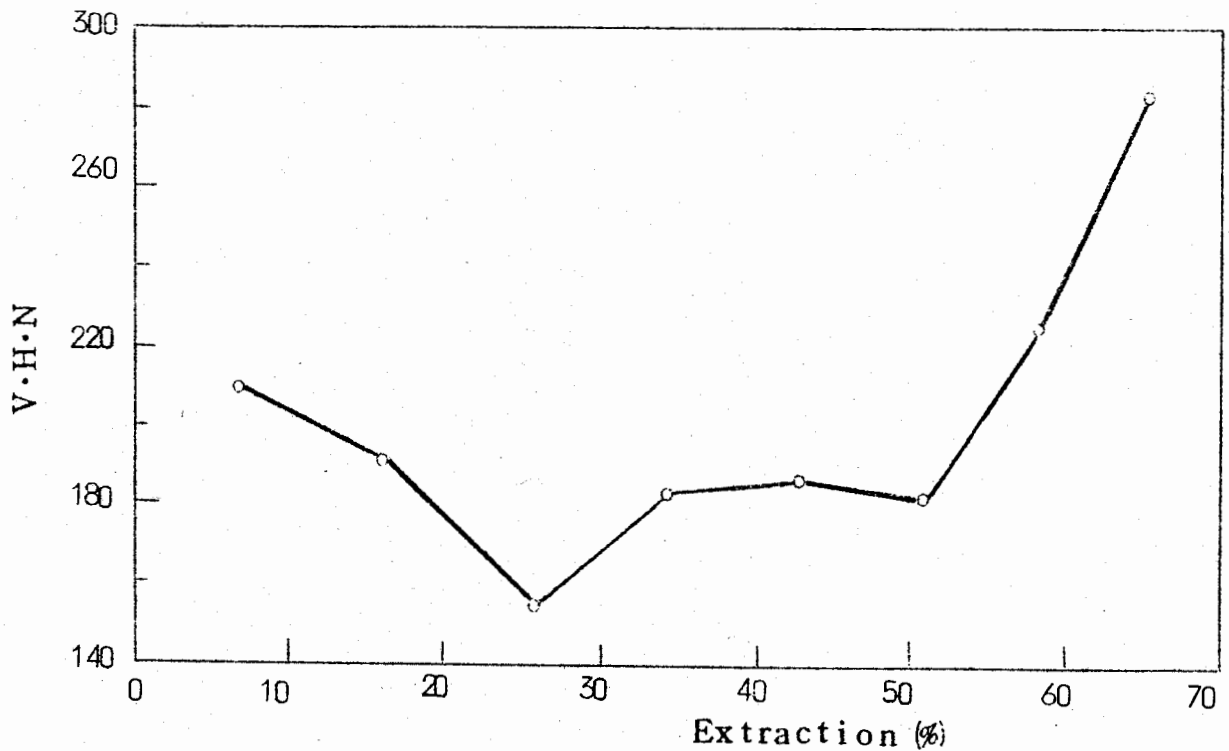
炭素還元物の精製結果を第5表より第7表迄に示し、電解還元物の結果を第4図に示した。これ等の結果から充分高純度の金属Vを得られることがわかる。尚、写真1.には電析状況の一例を示した。

第5表 粗バナジウム (C 0.32, O 6.2%) の電解抽出

電解浴	電圧 (V)	電流密度 Amp/dm ²	電流効率 (%)	抽出率 (%)	硬さ (Hv)	化学分析値				
						C	O	N	H	Fe
NaCl-	0.5	37.0	109.1	7.8	187	0.013	0.22	0.018	0.0017	0.36
KCl-	0.5	32.0	105.3	23.6	205	0.013	0.27	0.030	0.0021	
VCl ₂	0.6	41.3	97.3	38.1	196	0.009	0.24	0.017	0.0015	
	0.6	33.8	97.6	47.5	262	0.011	0.39	0.027	0.0028	
	1.0	45.7	78.3	82.5	490					

第6表 粗バナジウム (C 3.4%, O 3.9%) の電解抽出

電解浴	電圧	電流密度	電流効率	抽出率	硬さ	化学分析値				
	(V)	Amp/dm ²	(%)	(%)	(Hv)	C	O	N	H	Fe
NaCl- KCl -VCl ₂	0.5	25.7	107.4	6.0	180	0.010	0.23	0.037	0.0017	0.38
	0.5	29.4	107.3	14.3	177	0.013	0.23	0.018	0.0015	
	0.6	30.2	105.5	24.3	217	0.015	0.23	0.032	0.0017	
	0.6	30.2	104.1	36.4	224	0.017	0.17	0.006	0.002	
	0.7	44.4	97.6	47.6	244	0.027	0.28	0.014	0.0016	
	0.7	47.7	95.8	54.9	340	0.022	0.35	0.006	0.0014	
	1.0	47.7	85.8	71.1	566					



Relative of between rate of extraction and V·H·N of vanadium in electrorefining process for crude vanadium obtained by electrolyti reduction.

第4図 電解還元物を陽極とした場合の抽出率と硬度の関係

第7表 粗バナジウム (C 4.0%, O 1.4%) の電解抽出

電解浴	電圧	電流密度	電流効率	抽出率	硬さ	化学分析値				
	(V)	Amp/dm ²	(%)	(%)	(Hv)	C	O	N	H	Fe
NaCl- KCl -VC1 ₂	0.5	41.0	110.4	6.8	232	0.068	0.22	0.030	0.0019	0.27
	0.5	27.8	104.8	19.7	175	0.022	0.18	0.027	0.0024	
	0.5	38.7	104.1	32.5	186	0.089	0.19	0.030	0.0021	
	0.5	29.9	88.2	44.4	231	0.13	0.22	0.020	0.0016	
	1.0	49.5	88.8	78.3	447					



写真1. 粗バナジウムの電解精製に於ける電解状況

V 結 言

バナジウム酸化物より高純度V金属を得るに電解精製法の過程を有した2段行程による検討を行ない次の様な結果を得た。

- 1) V_2O_3 の炭素による真空還元を $1550\sim 1560^\circ C$ で行ないV含有量94%程度のものが得られ、不純物としてのC、O濃度はCの添加量に従って相対的に変化することを認めた。
- 2) V_2O_3 のC還元物を低圧アーク溶解を行なえば或る程度V濃度を高めることが可能である。
- 3) V_2O_3 の $CaCl_2$ 浴中での電解還元では98%程度のV金属を得ることが可能である。
- 4) C還元物、電解還元物を可陽性陽極として精製して得られるものは工業的に充分使用可能な程度の純V金属である。

(昭和39年9月28日受理)

参 考 文 献

- (1) J.W.Marden, M.N.Rich; Ind. Eng. Chem., 19 (1927), 786.
- (2) 渡辺, 手塚, 橋本; 日本金属学会誌, 28 (1964), 214.
- (3) W.J.Kroll; J. Electrochem. Soc., 95 (1948), 247.
- (4) 渡辺; 溶融塩, 4 (1961), 865.

タンタルの熔融塩電解精製

名大工 桐 原 朝 夫
名工試 中 川 一 兵

1. まえがき

タンタルの熔融塩電解、電解精製は、これまで酸化物、フッ化物を主体とする浴組成で行なわれてきた。しかるに、 NbCl_5 、 TaCl_5 の蒸留分離が工業化されるようになり、U.C.C.、CIBAなどで TaCl_5 の熔融塩電解の研究が進められ工業化、開発されるようになった。

然しながら、アルカリ金属塩化物- TaCl_5 系で電解する場合、 TaCl_5 は非イオン解離性で TaCl_5 の含有量の多いときは、アルカリ金属塩化物の電解が行なわれ TaCl_5 の電解は不能とされている。このため、アルカリ金属塩化物- TaCl_5 系の研究は行なわれていない。またこの種の系で低次塩化物を原料とする研究も知られていないようである。

Taの低次塩化物の製造について、H. Schäfer¹⁾らは気相反応で、 $\text{Ta} + 4\text{TaCl}_5 \rightleftharpoons 5\text{TaCl}_4$ の不均一化反応により、低次塩化物を生成できることを明らかにした。また、石山、黒田²⁾らは、 TaCl_3 の製造および TaCl_3 の水素還元を試みている。

報者らは、過去に Hf の低次塩の電解精製、低次塩の製造法について研究を行なっており、これら一連の基礎的な知見をもとに、Taについてもこれと同様の方法を適用して、Taの低次塩の電解精製の可能性について検討を行なった。まず、錯イオン形成により、低次塩の溶解度が大きいとされている KCl を浴塩に用い、 KCl 熔融塩浴中でTaと TaCl_5 の反応に電解還元を重畳して低次塩を造ることから着手し、次に電解精製における製造条件について検討した。

2. 実験方法

2.1. 試料

NaCl 、 KCl の精製 特級 NaCl 、 KCl を石英管中において、脱水精製したアルゴン雰囲気中 800°C で熔融した後、アルゴンを脱水精製した塩素ガスに切り替え30分間再塩素化を行なった。塩素化後再びアルゴンに切り替え、炭素電極を用いて負荷電圧3Vで15分間前電解を行なった。精製した NaCl 、 KCl は真空デシケータ中に保存。

TaCl₅ 昇華精製した市販のものをそのまま使用した。純度99.9%、不純物の分析値を表3に示した。

タンタル板 可溶性陽極として、N.R.C製 capacitor grade のタンタル板（厚さ1mm）を使用。主な不純物の分析値（N.R.C.の平均の分析値）を表3に示した。

2.2. 装置

上記の Ta 板を炭素棒（0.7φ×30cm）の先端にタンタル線で取り付けこれを可溶性陽極にして、図1.に示した石英管（4.5φ×25cm）中におさめた。所定の温度に達した後、テレックス製のキャップの入口から TaCl₅ を投入してから30分後、陰極電極とし

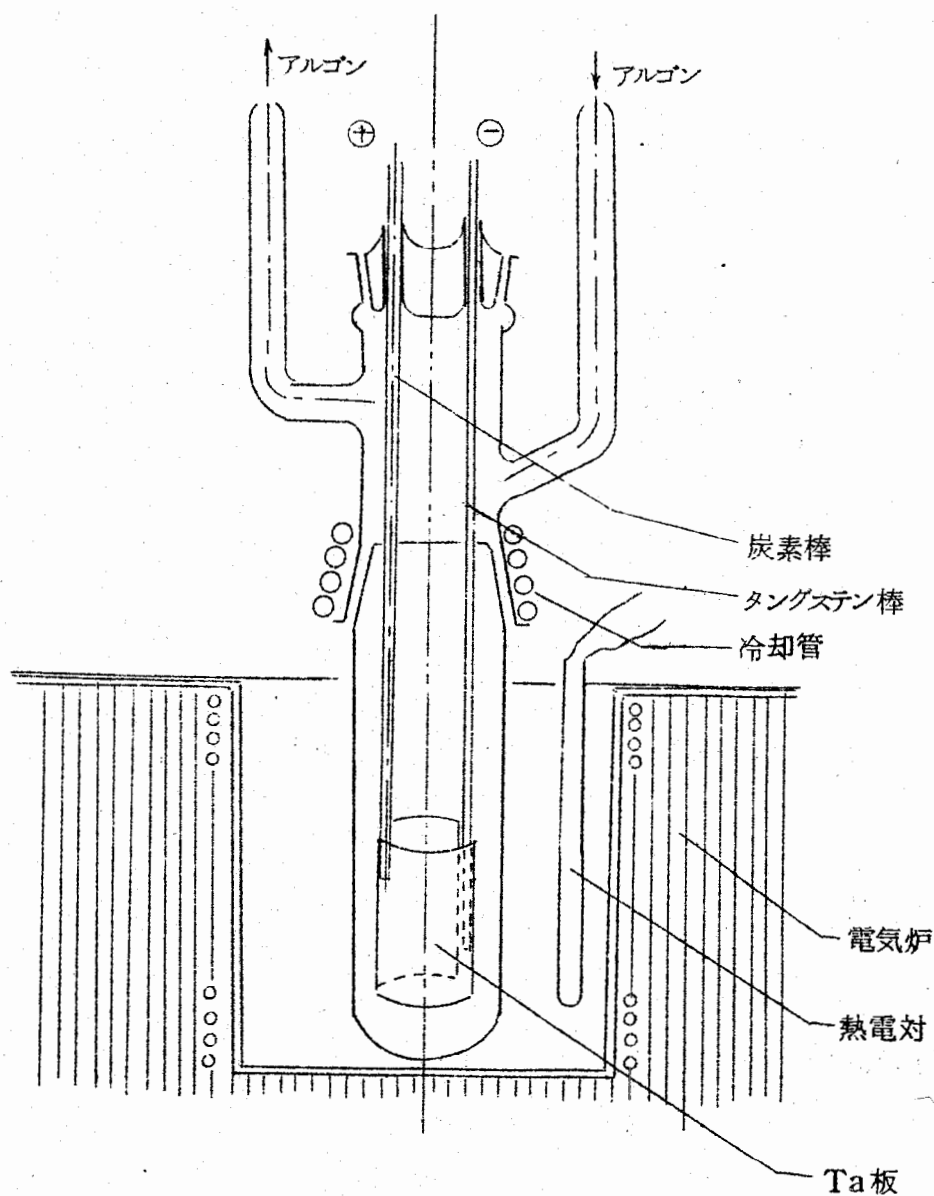


図 1.

て主としてタングステン棒，または炭素棒を挿入して直に電解を行なった。

電解には，定電位電解装置を使用，電位の変化の観察はボルトメーターで，電流をレコーダーに記録，電氣量の測定は水銀電量計で行なった。

3. 結果と考察

3.1. 反応の熱化学的計算

Taと TaCl₅の反応が起り得ると予想される諸反応について，A. Glassner³⁾の値を用いて標準生成自由エネルギーの計算を行なった。算出した ΔF° の値を表1に示す。

- (1) $2\text{TaCl}_5 + 3\text{Ta} \rightleftharpoons 5\text{TaCl}_2$
- (2) $3\text{TaCl}_5 + 2\text{Ta} \rightleftharpoons 5\text{TaCl}_3$
- (3) $4\text{TaCl}_5 + \text{Ta} \rightleftharpoons 5\text{TaCl}_4$
- (4) $\text{TaCl}_5 + \text{Ta} \rightleftharpoons \text{TaCl}_2 + \text{TaCl}_3$
- (5) $2\text{TaCl}_5 + \text{Ta} \rightleftharpoons 2\text{TaCl}_3 + \text{TaCl}_4$
- (6) $2\text{TaCl}_5 + 2\text{Ta} \rightleftharpoons 3\text{TaCl}_2 + \text{TaCl}_4$
- (7) $3\text{TaCl}_5 + 3\text{Ta} \rightleftharpoons 4\text{TaCl}_2 + \text{TaCl}_3 + \text{TaCl}_4$

表1. 反応の標準生成自由エネルギー

式 の No.	750°C		800°C		850°C	
	$-\Delta F^\circ(\text{Kcal})$	$-\Delta F^\circ(\frac{\text{Kcal}}{\text{F}})$	$-\Delta F^\circ(\text{Kcal})$	$-\Delta F^\circ(\frac{\text{Kcal}}{\text{F}})$	$-\Delta F^\circ(\text{Kcal})$	$-\Delta F^\circ(\frac{\text{Kcal}}{\text{F}})$
(1)	137.74	28.87	134.98	27.49	131.62	2526
(2)	118.51	19.75	110.22	18.37	104.18	1736
(3)	137.58	34.39	135.56	33.89	134.76	3369
(4)	51.25	25.63	49.04	24.52	47.16	2358
(5)	110.16	27.54	108.10	27.03	105.92	2648
(6)	74.92	24.97	71.20	23.73	68.62	2287
(7)	98.75	16.46	97.66	16.28	95.77	1596

熱化学的計算では，平衡状態において，750°C，800°C，850°Cの温度範囲では式(3)が主反応となる。熔融塩中において，これらのいずれかの反応により，低価塩を生成できることを予想して3.2項に示した条件で実験を試みた。

3.2. 予備実験

表2にその結果を示す。電解終了後、黒鉛ルツボに Cast した浴塩中に、著しく濃紺の着色物を認めた。しかも石英管の器壁に分解したメタルが Coating しており、底部にも分解物が蓄積しているのを認めた。これらの現象は、以前行なつた Hf の低価塩の製造のときに観察されたことと類似しており、 $Ta + xTaCl_5 = yTaCl_x$ ($x=2\sim4$) の反応によるものと推察される。

表2. 予備実験の結果

実験 No.	極間電圧 (V)	溶出量 (g)	析出量 (g)	平均陽極電流密度 (mA/cm ²)	平均陰極電流密度 (mA/cm ²)	電気量 (Ah)	収率 (%)	浴中の TaCl _x の平均原子価
1	0.05	2.9611	-0.7304	5.8	7.2	1.45	—	[4.4] (3.4)
2	0.10	3.3802	0.2433	11.2	14.5	2.08	11.9	[4.7] (—)
3	0.20	5.9963	1.1834	25.6	31.8	4.26	20.6	[4.1] (2.5)
4	0.30	3.6288	0.6316	34.6	42.9	1.79	26.0	[3.7] (—)

条件； 温度 800°C, KCl 150g, TaCl₅ 3g, 陽極面積 8.4 cm², 陰極面積 10.4 cm²
 収率は Ta⁵⁺ を 100 とし計算。

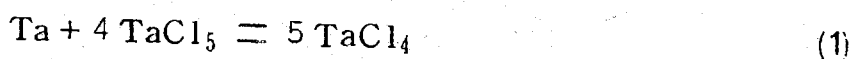
表2の平均原子価の〔 〕中の値は、溶出量、析出量、投入した TaCl₅、電気量からアラデーの法則により、溶出したものの原子価、還元されたものの原子価より求めた。また () 中の数値は、Cast した浴塩を KCl·TaCl_x として、K は過塩素酸法；Ta はクペロンで重量分析、Cl は硝酸銀で容量分析により求め、x を算出した値である。分析精度は良くないので信頼度は低い。しかしこれらの結果により、低次塩の生成は確かめられた。

3.3. 電解精製条件の検討

予備実験の結果、低次塩生成の事実を確認できたので、これら低次塩を媒体とする電解精製の製造条件を検討した。結果を図2～10, に示す。図2～7 で求めた最適条件で精製を行なつたものの Ta 中の不純物の分析結果を表3に示す。

3.3.1. 電解反応の考察

3.1項の熱化学的検討により、平衡状態において



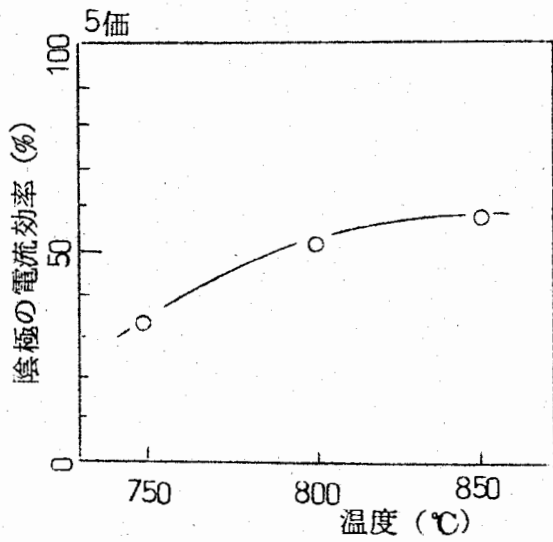


図2. 温度と陰極の電流効率
(KCl 150g, TaCl₅ 3g)
(陽極/陰極の面積比 8/1)

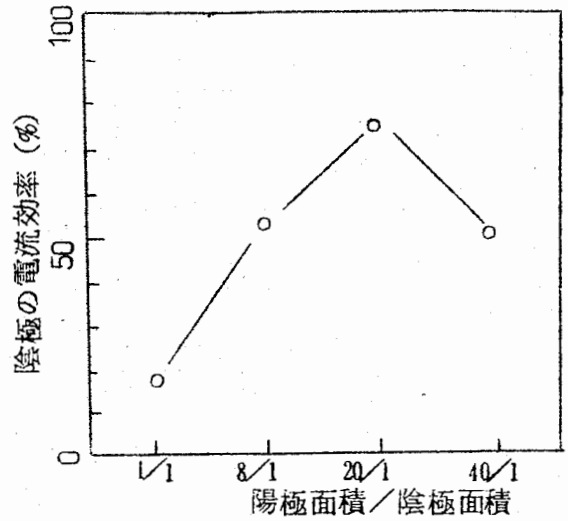


図3. 陽極対陰極の面積比と陰極の電流効率
(800°C, KCl 150, TaCl 3g)

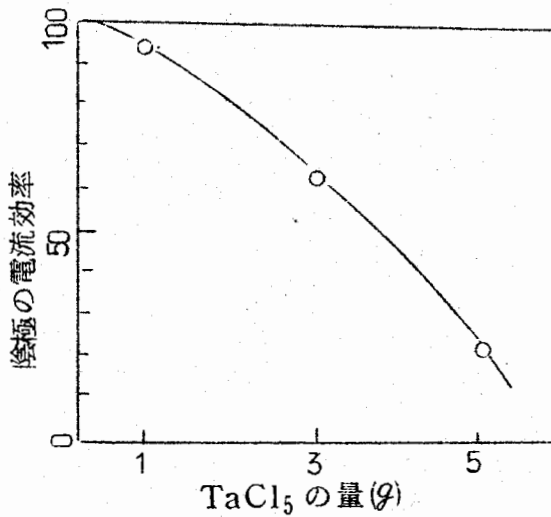


図4. TaCl₅ の濃度と陰極の電流効率
(温度800°C, KCl 150g, 陽極/陰極の面積比 8/1)

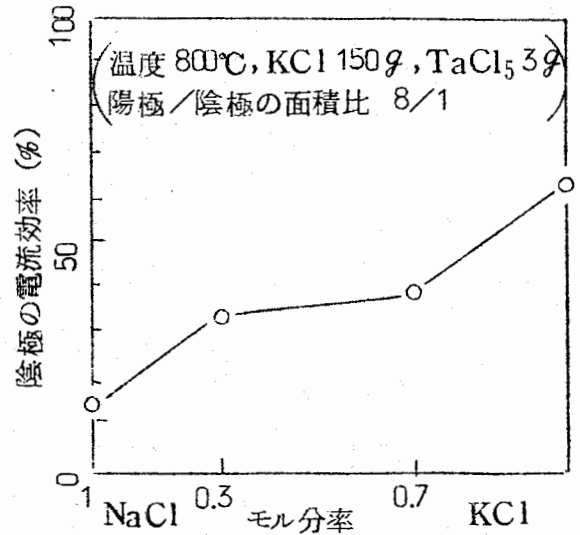


図5. NaClとKClのモル分率と陰極の電流効率

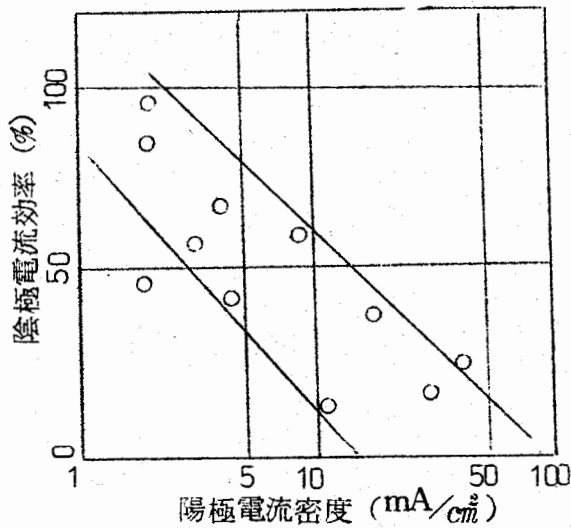


図6. 陽極電流密度と陰極電流効率
(KCl-TaCl₅系)

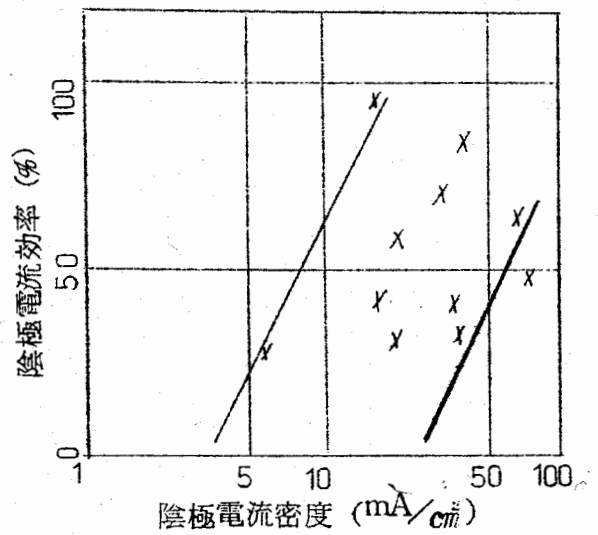


図7. 陰極電流密度と電流効率
(KCl-TaCl₅系)

表3. Ta 中の不純物の分析 (単位 ppm)

試料	物質	O	H	C	N	Al	Cu	Fe	Mg	Na	Nb	Mo	Si	Ti	使用器
電解精製前のNRC製Ta		800	18	23	31	25	1	46	1	96	46	10	210	5	Jarell Ash. compact Atom counter
TaCl ₅						<10	<1	<10	<1	<10	<10	<10	7	<1	溶液法による スパーク発光
電解精製Ta						<10	<1	<10	<1	<10	<10	<10	65	2	

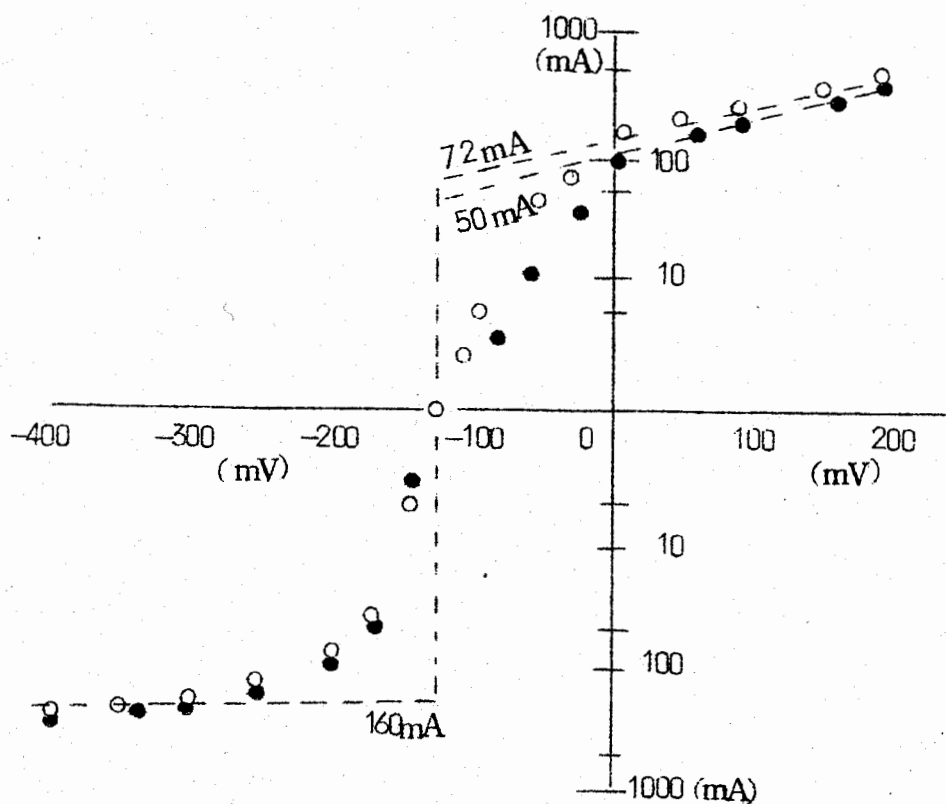


図8. 析出, 溶出過電圧と電流密度の関係

(800°C, KCl 150g, TaCl₅ 1.1g)

陽極全表面積 58.9 cm²

陰極全表面積 6.2 cm²

○ 昇圧, ● 降圧

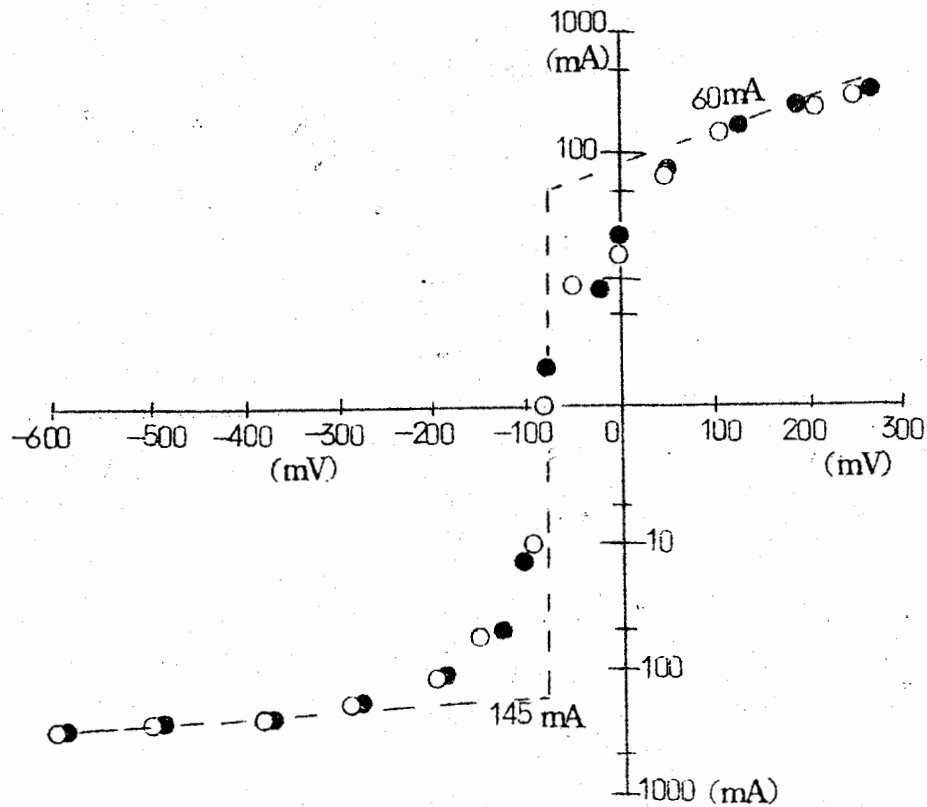
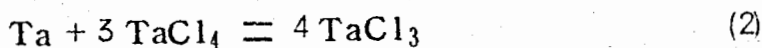


図9. 析出，溶出過電圧と電流密度の関係
 (800°C, KCl 150g, TaCl₅ 2.8g)
 陽極全表面積 58.9cm²
 陰極全表面積 6.2cm²
 ○ 昇圧, ● 降圧

が主反応となる。式 (1) の平衡は温度の増加と共に右辺へ傾き、TaCl₅ の濃度が低い場合は、浴中において $a'_{\text{TaCl}_5} \ll a_{\text{TaCl}_4}$ とみなしてよい。従つて、過電圧の過大でない範囲においては、次式のような反応が過電圧と動平衡にあると考えられる。



式 (2) の動平衡が成立することは、表2に示した平均原子価の値からもうなづける。

上述の電解反応は、Glassnerのエネルギー値が正しいものとして考察したものである。タンタル塩化物の熱化学的数値は、信頼度の高い実測値が少なく、Latimerの方法で得られた概数値であるので信頼度は低いと考えられる。従つて、電極反応については今後実験的に詳細な検討を行なう。

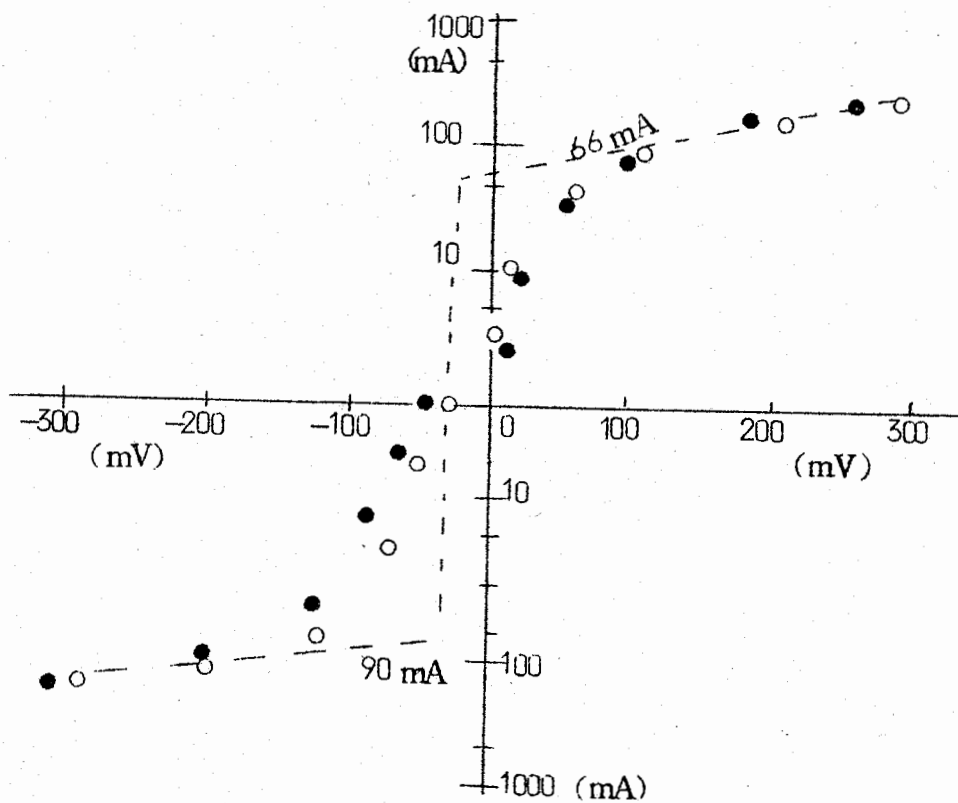


図10. 析出，溶出の過電圧と電流密度の関係

(800°C, KCl 150g, TaCl₅ 3.2g)

陽極全表面積 58.9 cm²

陰極全表面積 6.2 cm²

○ 昇圧, ● 降圧

3.3.2. 収率と温度の関係

図2に示したように温度と共に電流効率が增加している。これは前述の考察により，析出反応にはTaCl₃のActivityが，溶出反応にはTaCl₄のActivityが関与しており，高温になるにつれて，TaCl₃のActivityが増大するためと考える。

3.3.3. 収益と電極面積比の関係

電極面積比を変えることにより，陰，陽両極の過電圧が変化する。陽極過電圧を小さく，陰極過電圧を大にすると収率が図3に示したように変化する。これは，陰極での還元反応が陽極での酸化反応より優先するためであろう。陰極過電圧が過大になると浴中のTaCl₃のActivityが増し，これが陽極において再酸化されTaCl₃ ⇌ TaCl₄のようにサイクルするため収率が低下したと考えられる。このように電極面積比によつて浴中の析出

イオン濃度と溶出イオン濃度比が変化し電流効率に及ぼす影響は大きい。

3.3.4. 濃度と収率の関係

次に $TaCl_5$, $TaCl_4$, $TaCl_3$ の浴塩に対する溶解度が問題となる。 $TaCl_5$ に関しては, $TaCl_5-KCl$, $TaCl_5-NaCl$, $TaCl_5-LiCl$ 系について, K. Huber^{4,5)} らの蒸気圧の測定結果からみると, $TaCl_5$ の溶解度は, $KCl > NaCl > LiCl$ となる。他方 $TaCl_4$, $TaCl_3$ については不明であるが, 図5から推察すると KCl と $NaCl$ では KCl の方が低価塩の溶解度が大きいと推察される。しかし, 図4に示したように $TaCl_5$ 5 グラムの場合, 収率がかなり急激に減少しているが, これは, $TaCl_4$ の溶解度がそれほど大きくないため, 溶解度限界に達すると陽極表面が $TaCl_4$ で覆われて, $Ta + 4 TaCl_5 = 5 TaCl_4$ の平衡が左辺にかたよつて $TaCl_5$ の濃度が増大するためと考えられる。本実験では $TaCl_5$ を投入したが, むしろ Anodic dissolution により, 所要の低価塩濃度の浴塩を作る方が望ましい。

3.3.4 陰極電流密度と析出金属の粒度

温度, 浴組成, 濃度, 電流密度の粒度に及ぼす影響の中, 電流密度による影響が最も大きい。低電流密度においては粒度は大であり析出金属は綿状であつた。高電流密度においては析出金属は針状に電析し金属光沢が良かつた。

以上に述べた電解精製における収率の諸条件について良好な範囲を示すと,

反応温度 800~850°C, 陰極対陽極の面積比 8/1 ~ 40/1, 陽極電流密度 5 mA/cm² 以下, 陰極電流密度 20 mA/cm² 以上, $TaCl_5$ の濃度, Taとして2% (wt.%) 以下, KCl の単塩または KCl の主浴塩となろう。

4. まとめ

1) KCl , $NaCl$ 熔融塩中で Ta と $TaCl_5$ の反応に電解還元を重畳して, タンタルの低次塩を生成させることができた。

2) Ta の低次塩の電解精製における製造条件について, 収率を主眼にして条件範囲を求めると次のようになった。

温度: 750~850°Cでは850°Cが最良。

投入 $TaCl_5$ の濃度: 2% (wt.%) 以下が適当である。

陰極対陽極の面積比: 8/1 以上。

陽極電流密度: 5 mA/cm² 以下。

陰極電流密度； 20 mA/cm²以上。

上記の最良条件下で電解精製を行なったところTa中の不純物（金属成分）の分離は良好であつた。

（昭和39年10月7日受理）

文 献

- 1) H.Schäfer, L.Grau: Z.Anorg.Chem., 275, 198 (1954).
- 2) 石山豊次・黒田正: 電化 28, 422 (1960).
- 3) A.Glassner: "The thermochemical Properties of the Oxides, fluorides and Chlorides to 2500°K" ANL-5750 (U.S.A.E.C.) (1957).
- 4) K.Huber, E.Jost: Helvetica Chimica Acta Vol. XLI, 2411 (1958) -No. 254.

輝 焰 に つ い て

京大工 功 刀 雅 長

炭化水素を多量に含む燃料を、空気の供給が不十分な状態で燃焼させると、輝いた焰がえられ、このような焰を輝焰と称する。現在、工業窯炉で燃料として広く使用されている重油の焰は輝焰を呈しやすく、その特長の一つとして焰の輻射能が大きい。

Holliday¹⁾らは、炭素と水素との比 ($R=C/H$) が6.36~12.57の値を示す燃料油について、その焰の輻射黒度を求め、図1に示すような結果をえている。この輻射黒度は焰の平均の輻射黒度であるが、油の元素分析値からその燃料を使用したときの焰について概略の輻射黒度を図1の曲線から知ることができる。この関係をあらわす実験式として、

$$\epsilon = 0.2821 \ln \frac{R-5}{4} + 0.002 (T-200) + 0.484 \quad (1)$$

をえている。ただし、 ϵ は焰の輻射黒度、 T は油の沸点 ($^{\circ}\text{C}$) である。

さらにHollidayらは焰中のススの量および輻射黒度を測定し、これらの関係を明らかにしているが、その一例を図2に示す。

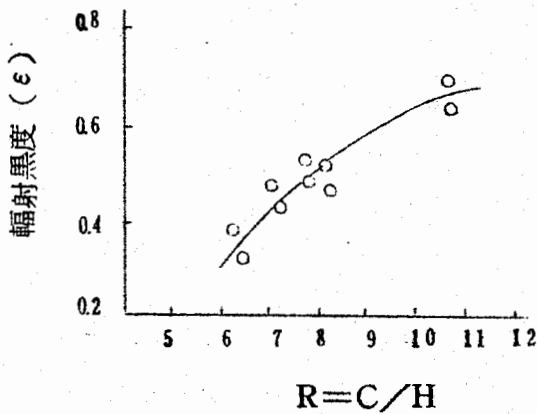


図-1 燃料油のC/Hの比と焰の輻射黒度 ϵ との関係

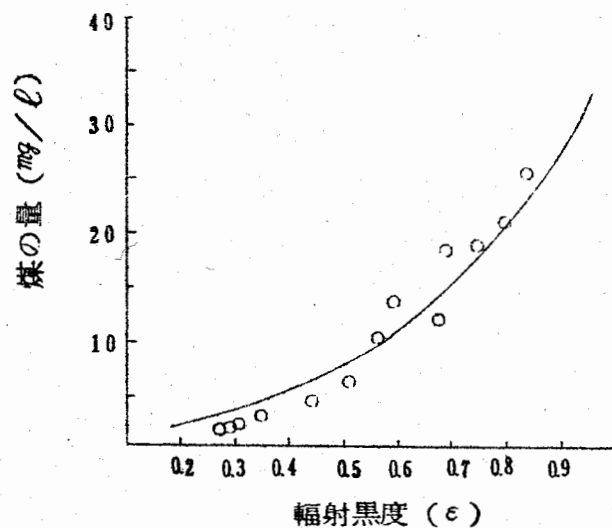


図-2 焰の輻射黒度と焰の軸上の煤の量との関係

重油の焔では、油の熱分解、部分酸化などによつて生じた微小の炭素粒が連続スペクトルの固体輻射をするので、その焔の輻射黒度は大きいといわれている。図2の曲線からわかるように微小の炭素粒を主成分とするススの多いほど焔の輻射黒度は大きい。焔の厚さ L (cm), 焔中のススの量 C (mg/l) と焔の輻射黒度 ϵ との関係をあらわす実験式として、Holliday らは、

$$\epsilon = 1 - \theta^{-0.0025LC} \quad (2)$$

という関係式を導いている。

このように輝焔の輻射黒度が大きいことは、焔中にいわゆる炭素の生成 (carbon formation) の現象に基因するわけであり、重油や炭化水素ガスの燃料の燃焼の際には炭素の生成が重要な問題となっている。焔中の炭素の生成機構に関する研究については秋田氏の詳しい紹介があるが²⁾、こゝでは最近の二・三の研究について述べることにする。

焔中に生成する煤はその全部が炭素というわけではなく、多くの場合水素がくつついている。CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₃H₈ などの焔では水素4~5% (重量), 炭素95~96%であると報告されており、C/Hは2:1程度になる。従つて煤の組成を簡単に炭素であるとはいえないのであるが、話を簡単にするために炭素粒子という言葉を使用することとする。

炭素粒子の大きさはどのくらいであろうか。焔中に金網や針金を挿入して炭素を附着させ、電子顕微鏡で平均粒径を求めている報告が多いが、その大きさは大体100~1000Åであり、大きい値としては4000~5000Åが求められている。つまり可視部の波長より短いことが特徴である。その形は球状と報告されているものが多い。

このようにどの程度の大きさの炭素粒子がどのような粒径分布で焔中に存在し、そしてそのために焔の光学的特性、とくに吸収や散乱がどのように変化するかを究明することは輻射黒度の問題ばかりでなく、炭素の生成機構の検討にも関連のあることであり、最近二・三の研究が発表された。

Tesner ら³⁾ はメタンの拡散焔について、煤の生成について究明し、焔各部における煤粒子の生成速度を測定し、図3の結果をえている。すなわち、焔の全長の約75%のところでは生成速度 (No./sec.cm) は負になること、

主な生成場所は比較的狭い範囲であつて焔の全長の54~67%のところであること、粒径は150~450Åであり、この中でとくに250~300Åの範囲の大きさの粒子

の生成が盛んであることなどを認めている。また、メタン中にアセチレ、エチレン、ベンゼンなどを添加したとき煤の生成に及ぼす影響については図4のような結果をえている。

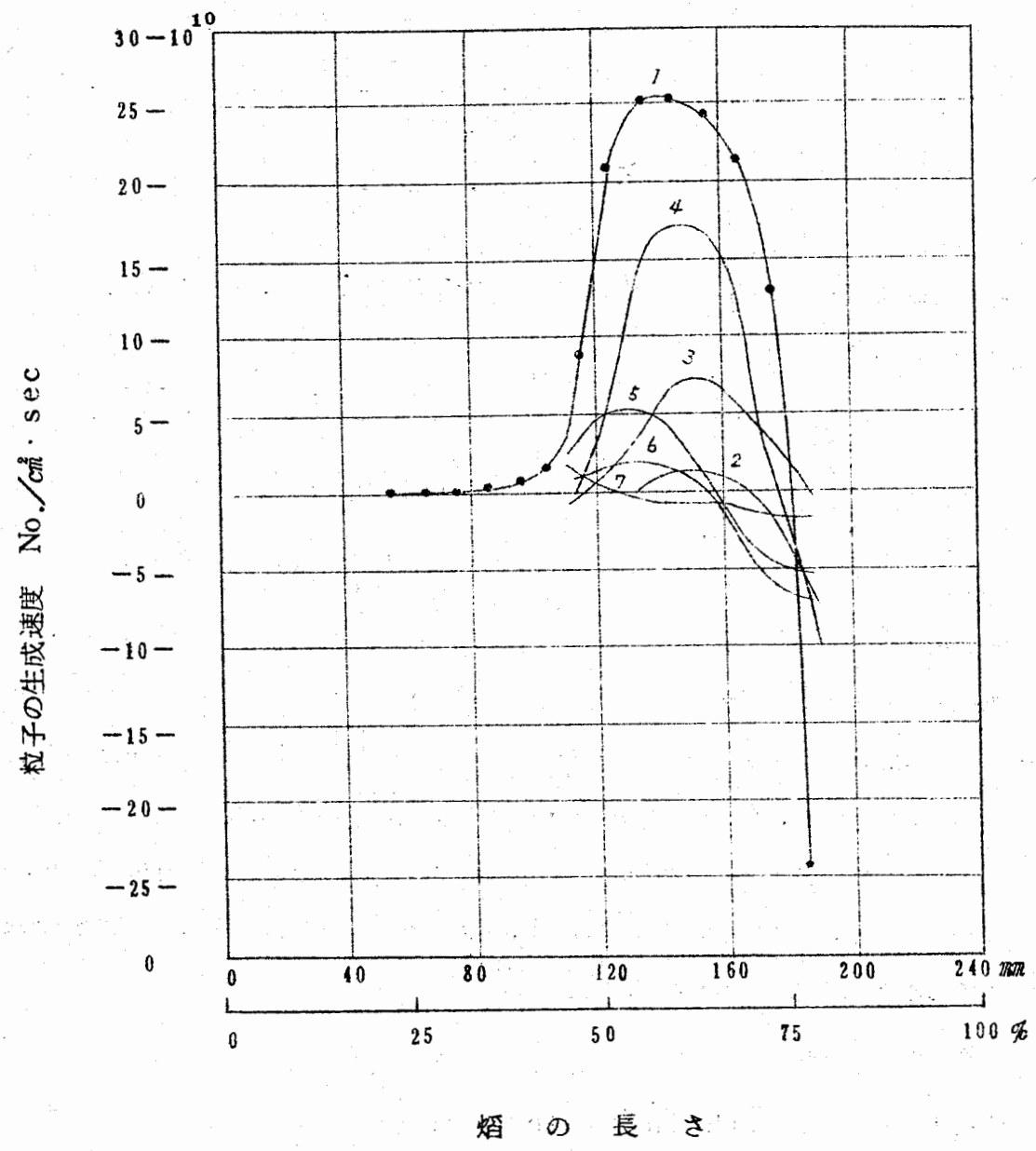


図3 焔の各部の煤粒子の生成速度

1. d_A 150-450Å	5. d_A 300-350Å
2. d_A 150-200Å	6. d_A 350-400Å
3. d_A 200-250Å	7. d_A 400-450Å
4. d_A 250-300Å	

すなわち、アセチレン、エチレンの添加は余り影響を与えないが、ベンゼンやナフタレンを添加すると煤の生成が著しく増加することが認められる。

コロイド粒子の光散乱分布特定についてはMieの有名な理論式があるが、Foster⁴⁾ Siddall⁵⁾らはMieの理論式を簡略化して、輝焰の光学的特性、焰の輻射能について究明している。

筆者も焰中の煤粒子の粒度を光散乱の測定法によつて求める実験を行っているが、この結果については次の機会に発表することとする。

最後に、重油の焰について、その輻射能を支配する因子としては、燃料の噴流の特性、この噴流と空気との混合過程、

焰と周囲との角関係などをあげることができる。燃料の噴流の特性には、油滴の粒径およびその分布、油の性質、噴流のはじめのモーメント、霧化用流体の性質などが大きな影響を与える。重油の燃焼状態、焰の輻射黒度を知るための測定としてガス分析、炉圧、焰中のスス量の測定、光高温計、吸引式熱電対、輻射高温計、熱量計などによる焰各部の温度および伝熱量の測定などが行なわれている。^{6) 7)}

参 考 文 献

- 1) Holliday, M.W. Thring; J. Inst. Fuel, 30, 127 (1957)
- 2) 秋田; 燃焼研究, 3号, 10 (1961)
- 3) P.A. Tesner, H. J. Robinovitch I. S. Rafalkes; 8th Symposium on Combustion, 801 (1960)
- 4) P. J. Foster; Combustion Flame, 4, 191 (1960)
- 5) R. G. Siddall I. A. Magrath; 9th Symposium on Combustion, 102 (1962)
- 6) E. H. Hubburd; J. Inst. Fuel, 32, 328 (1959)
- 7) J. M. Beer; J. Inst. Fuel, 35, 3 (1962)

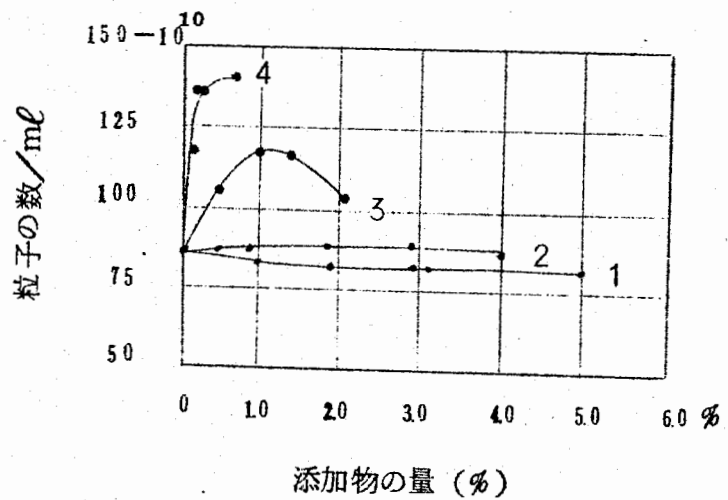


図-4 メタンへの添加物の影響

- | | |
|---------|----------|
| 1. エチレン | 2. アセチレン |
| 3. ベンゼン | 4. ナフタレン |

超高純金属について

神戸製鋼所中央研究所 浅田 常三郎

§ 1. 結 言

Si・Geなどの半導体を利用した transistor や diode の開発がその素材の純度上昇を要求し、単結晶の作成、Floating zone refining 等の新しい技術を生み、 10^{-9} の純度まで得られこれに既知の量の impurity を dope することにより特性の良好な transistor などが得られた。

高純度の半導体は、その使用目的のため主として電気的性質が測定せられたが、別に elongation に対する stress, yielding point 及び Creep などの機械的性質がその純度により著しく異なる事が発見せられている。

また単体の金属の電気抵抗の温度係数は gas 常数と同一である事は公知の事であるが、その純度を向上させると低温での抵抗が著しく小となり、その残留抵抗が含有する不純物の量に支配せられる事がわかり、金属の純度測定に低温での電気抵抗測定が利用せられることが判明した。

1913年 K. Onnes によつて発見せられた超電気伝導 (SC と略記する) は、その実用化は最近に Super conducting magnet が作られ理論的には Energy の消費なしに 100 K gauss ぐらいの高い磁場を保持することが可能になった。

MHD による原子力直接発電などに強大なる持続磁場の必要から SC-magnet が考慮せられ最近の半専門の日本の雑誌にもその紹介がでている。

科学朝日 1964-8月 P111-116

伏見康治 (名大プラズマ研) 超伝導

明日のエネルギー 1964-3月 P391-398

田沼幹一 (東大 物性研) 超電導マグネット

Cryogenics 1961-Sept P1-14

R.H.Kropschot and V.Arps (N.B.S.)

Super conducting magnet

極めて小型, 小 energy で10万Gauss に達する磁場が得られる。
嘗て Cloud Chamber によつて Cosmicray よりの荷電粒子の撮影に
Hamburg では深夜市電のD.Cを供給せられたが, 日本でも東北大学金研で昭和31
年から3年計画で出来た10万 gauss の電磁石も, 数万AmpのD.C.を必要とする
所から, 仙台市で市電の通らなくなつた午後10hから, 深夜3hまでの間に実験する由
で, その graph が

自然 1964-6月号 Color graph の頁
に紹介されており, 強い磁場に関する関心が高まつている。
低温になるに従い純度の良い金属の電気抵抗が小になる事と, S.C.とは別の現象であ
りSCには金属または金属間化合物の純度の影響はあまり問題にならない。
次に金属の純度の分析方法も, 放射化分析が発達しppb (parts per billion)
までが検出可能の場合も多く, 超純金属 (Ultra high purity metals.
UHPM) はその製法並に検室法が問題となり American Society for Metals
が 1961 Oct 21~22 その国際会議を開いている。

Ultra High Purity Metals

American Society for metals. 1962.

本講演は ① 超純金属に関する事

② 超伝導に関する事

の概要を述べることにする。

§ 2. 雑 感

1963-9-21から11-21まで欧米のRadioisotope 視察団に加わり,
更に米国の金属に関係ある研究所を見学したが

イ Bureau of mines (albany)

ロ Bureau of standards (Washington D.C.)

などの陳列室には種々な高融点金属の精製した板や棒, 針金が並べてある。

ハ Wah Chang 社 (albany) では Ta . Zr . Nb . Hf . などの3'×6'
位の板やpipeが量産せられている。その純度の測定は液体Heの温度での電気抵
抗と, 0°Cでの電気抵抗の比 $R_{2.73^{\circ}\text{K}}/R_{4.2^{\circ}\text{K}}$ で決定している。

またNb-Zr, Nb-Sn系の超伝導合金を作り, 液体Heの温度で超伝導に関す

る種々の測定を行つている。工場内の一室で液体Heを日本で液体空気を使用して
いる程度の気安さで使用しており、Heの回収などは行つていない。

超伝導の素材は Wah Chang 社などで作り、Varian Associate や
Westinghous で、小型の SC magnet が製作販売せられており、阪大
にも近く Varian 社のものが整備せられる。

超伝導に関しては、特殊な金属又は合金は

- 1) 一室のCritical temp. T_C 以下で電気抵抗は0になる。
- 2) T_C 以下の温度でも磁場を次第に加えてゆくと、その温度により定まる磁場の
強さ H_T でS.C.の性質を失う。
- 3) SCになつた状態では、その内部に磁束は通らない。従つて電液は針金の表面
のみ(約0.1 μ ぐらい)を流れる。
- 4) SCの針金に電流を通じるとその電流によつて生じる磁場が H_T を超えると急
にSCの状態が消滅する。従つてSC-magnetを作るには H_T の大きい材料
を必要とする。
- 5) 針金には電気抵抗がなく且つ表面のみに電流が流れるので針金を出来るだけ細
くする必要がある。線引加工の容易な材料が得られるか、又は細線にしてから
SCに変える材質の研究

線伸し加工の際、SCの繊維状のものがSCでない材料の中に長く伸びる形式
(電話線の被鉛cableに似た機構)が研究せられている。

- 6) 研究題目としては T_C の出来るだけ高い素材を得ること。

現在の所 Nb_3Sn は18.0°Kである。

Nb_3Sn は脆くて伸線し難いので Stainless steel または
Inconel の tube の中にいれて伸線しており、この cladding
tube が芯線がSCになつた時の絶縁になる。

SnをNbの上にメッキし、伸線してから熱処理で Nb_3Sn にする方法もあ
る。

T_C が液体空気位の温度の材料が出来ると、送電が革命的に変化する筈である。

§ 3. Pure metal の電気抵抗

Zone melting により純粋にした金属の0°C (273°K)と、液体He温度

(4.2 °K)での電気抵抗を一定の電流を通じてその電位降下から測定し $R_{273^\circ\text{K}}/R_{4.2^\circ\text{K}}$ の比を求めると、それは残存不純物の量の目安になる。金属の電気抵抗は

(イ) lattice Vibration

(ロ) Physical imperfection (dislocation, Vacancy など)

(ハ) Chemical imperfection (不純物)

の三者により影響される。不純物の極めて少ない金属では0°Cの抵抗は、(イ)が主であるが、4.2 °K では全抵抗は(ハ)が主であり、純度が更に向上すると(ロ)が残る。

普通級の純金属のRの温度係数は Gas constant であるが、高純度金属の4.2 °K のRは(ハ)が主であるので Zone refined metall では下記の如く $R_{273}/R_{4.2}$ が大となる。

金属	方法	$R_{273}/R_{4.2}$
Ag	Boat	830
Al	"	7000
Bi	"	600
Cd	"	38000
Zn	"	40000
Cb	Floating Zone	500
Cu	"	1700
Mo	"	3300
Ta	"	249
W	"	6700

(Ultra High Purity Metals P60による)

Cuの単結晶ではこの比は8000になり、Ta線を 10^{-5} mmHg の O_2 中で加熱して、不純物を酸化物として蒸発させるとこの比が8000になった。

一般に Zone melt の際は液相及び固相中での不純物の濃度比 (distribution coefficient k) 以外に不純物が蒸発、酸化蒸発などで純粋になるので、Ti, V, Moなどにはこの原因が大きくなる。

② 超伝導 (Super conductivity . SCと略記する)

J. K. Stanley

Electrical and Magnetic Properties of metals.
1963

M. Tanenbaum, W. V. Wright.

Superconductors 1962

$R_{273^\circ\text{K}}/R_{4.2^\circ\text{K}}$ の値が 10^{15} にも達するものがある。(∞に近い) 2~5 価の金属は超伝導になるものが多い, 1 価の金属 ferromagnetic 及び Antiferromagnetic の材料は超伝導にならない。

純金属は, Critical temp T_c で急に R は殆んど 0 になるが, 合金や金属間化合物では 1~2 ° の温度範囲で低温になるに従い順次 R はなくなる。測定せられた超伝導になる材料と T_c を示す。

イ	Al	1.14 °K	Pb	7.26	Tl	238
	Cd	0.54	Hg	4.12	Th	132
	Cb	9.22	Mo	10	Sn	3.69
	Ga	1.07	Os	0.7	Ti	0.53
	Hf	0.35	Re	1.7	U	0.8
	In	3.37	Ru	0.5	V	5.1
	In	0.14	Ta	438	Zn	0.79
	La	471	Tc	112	Zy	0.70

ロ 合金, 金属間化合物

i 成分元素が SC になるもの (数多くあり)

Bi_6Tl_3	65 °K	Cb-Sn	180 °K
SbTl_7	55	VSi	17.2
Na_2Pb_3	7.2	CbH	150
Hg_3Tl_2	3.4	Mo-Ru	10.6
TaC	9.4	Sn-Bi	37.9
CbC	10.3	Sn_3Sb_2	4.0
TiC	1.1	Pb-Sn	6.6
TiN	1.4	Pb-Cd	7.2
TaSi	4.2	Pb-Bi-Sb-As	9.0
		Pb-Bi-Sn-Cd	8.5
		57Pb-43Bi	8.8

ii 成分元素の何れもSCにならないもの

$Au_2 Bi$	1.7 °K
$Cu S$	1.6
$W C$	3.8
$W_2 C$	2.7
$CoSi_2$	1.2 7

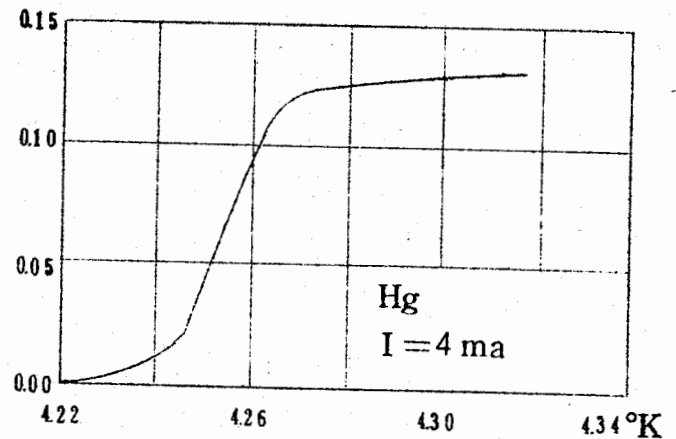
Hgが4.2 °Kにて抵抗が温度の降下と共に急に0に近づく有様は右図の如くである。

SCは磁場により T_c は下る。 T_c を測定するとき測定用電流による磁場のため、 T_c は下る。

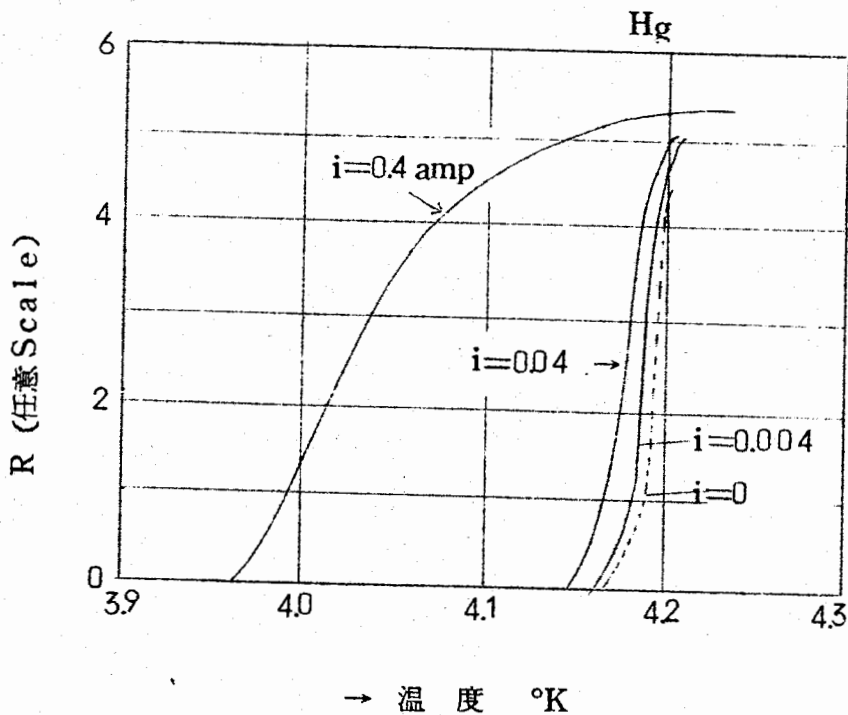
SCの物体中へ磁場は入れぬ。またSCになつたものに磁場 (H_T 以上の) を加えるとSCは消えRを生じる。温度が低い程SCを破壊する磁場は大きい事が必要である。

HgのSCの 測定用電流 i の作る磁場のため i が大きい程下図の如くSCになる温度が低くなる。

elec. resist Ω



→ 温度

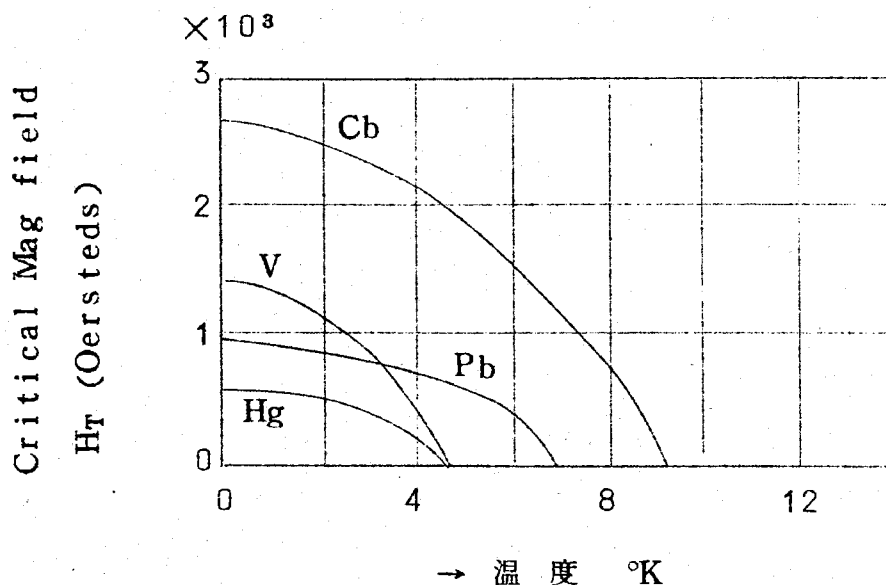


ある温度でS Cになっているものに磁場を加えると急にRが大きくなる。この磁場の大きさをその温度に対するCritical field Strength 又はThreshold field H_T と称する。

Ideal 又は Soft と称するS Cは針金の表面にのみ電流が流れる。non-ideal 又は hard と称するS CではWire内に沢山のfilament があり、それに夫々電流が流れるので Cold work によりこのfilament の数が増加する。

Cb-Zr にその例あり

温度が下ると H_T が大になることは下図の如くである。



Soft とは始めHg, Pbなど軟かい金属でS.C.が見出された。

その後Nb, Hfなど硬い金属には上記の如き性質のあることがわかり, Hard と称した。

低温度でS Cになるのは結晶格子にあるイオンの振動が電子の流通に支障を来たさないのみでなく, Bardeen の理論では電子が波状的に進むようになり, イオン, 電子の振動が互に作用し合つてS Cになると説明されている。

出来るだけ高い温度でS Cになり, 且つ H_T が大きい材料はS C-coilにより強い磁場が作れるので興味あるものである。

元素では T_c (+11 °K)

金属間化合物ではCb-Sn (+18.0 °K)

Cb-Snでは H_T も大きい

Cb_3Sn は $1.6^\circ K$ で 188 Kilogauss でも S.C. V_3Ga は今迄に得られた最大の連続した磁場を得る材料で、 H_T は $400,000 \text{ gauss}$ 以上である。

$100,000 \text{ gauss}$ 以上の Magnet も工業的に作られる事は可能であり、この磁場を常温で得るには数千 kW の電力と、数千ガロンの冷却用水が必要である。SC を利用すると液体 He を使用するのみで、極めて小型、S Amp 程度の電流で極めて大きい磁場が得られる。

Varian Ass. では既に商品化している。もし液体空気の温度で SC の材料が得られるならば、大電流を流す送電線や送電線にも利用せられると思う。

§ 4. Super conducting Magnet

超伝導金属の細い針金で Coil を作れば Ampere - Turns を極めて大きく出来るので小型で強い磁場が得られる。

Solenoid のみのものと、Solenoid の中に鉄芯をいれたものがある。後者は鉄芯が飽和するため、大きい磁場を得るためには無芯のものが使われる。

Magnet 製作に対して注意を要することは

イ) 磁場内での磁束の反撥による圧力は $30 K \text{ gauss}$ で 36 気圧、 $100 K \text{ gauss}$ で 400 気圧に達するので Coil はその圧力に耐えるような構造を要し、半径方向には expansion、軸方向には Contraction になる。

SC - Solenoid の中及び外に Cu または Al の筒をきせて機械的に強度をもたすと共に、ロ) で述べる安全装置ともなる。

筆者が 1929 . 長岡博士にお伴して Combridge で Prof. Kapitza の実験室を見学した。記憶では厚さ 5 mm 位の中の広い Cu の band を絶縁し、直径 1 米くらいの Coil にし、それを頑丈な樫の木わくで嚴重に固めてあつた。Kapitza dynams をこの Coil で Short し、瞬間的に 100 万 gauss を得る目的であつたが見学した Coil は全部樫のワクがこの圧力で被壊していた。

ロ) SC magnet で H_T の価を超えるか又は温度が上昇して SC の状態が被れると、急に磁場が消滅し、この際磁場に貯えられた energy が何かの形で失われる。

磁場に貯えられた Energy は

5K gauss で	100 jonles/cc
30 "	3.6 KJ/cc
100 "	4.0 KJ/cc

このenergyがCoilの内外のCu-tube 又はCoilのlayer 毎にいたAl-foilの中にinduction current の形で流れJoule heat として失われるように設計されている。

ハ) SC-Magnet に電流をfeedするのに、SC-wire と Cuの導線を接続するCu線のjoule heat と

Conduchin により外部より熱を持ちこむことの両方から最良の太さが求められる。

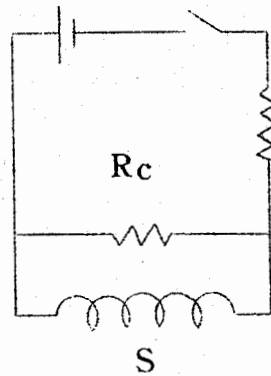
SC-Solenoid へ20 Amp 流す時 lead 線のCuは1.4 mmの由。

Solenoid の励磁は

S SC-Solenoid

Rc 同一材料なるも H_T 以上の磁場を外部からかけてSCになつていない。

電源につなぐとSのみに大きい電流が流れる(約20 A)。Rcの磁場を去るとこの回路は抵抗0となり電源を切つても電流は永続する。



ニ) SC-wire

$Nb_3 Sn$ は現在 H_T が大であり、最も強い磁場が得られるが、材質が脆くて伸線し難い。
Powder Core Process.

$Nb_3 Sn$ の粉末を Stairsless steel などのtube の中にいれ伸線
Vapour deposition Process

Nbの芯線の上にSnのハロゲン化物を熱分解してKroll法のようにSnをつけ、熱処理によりSnがdiffuseして $Nb_3 Sn$ とする方法

G.E社のMarfin

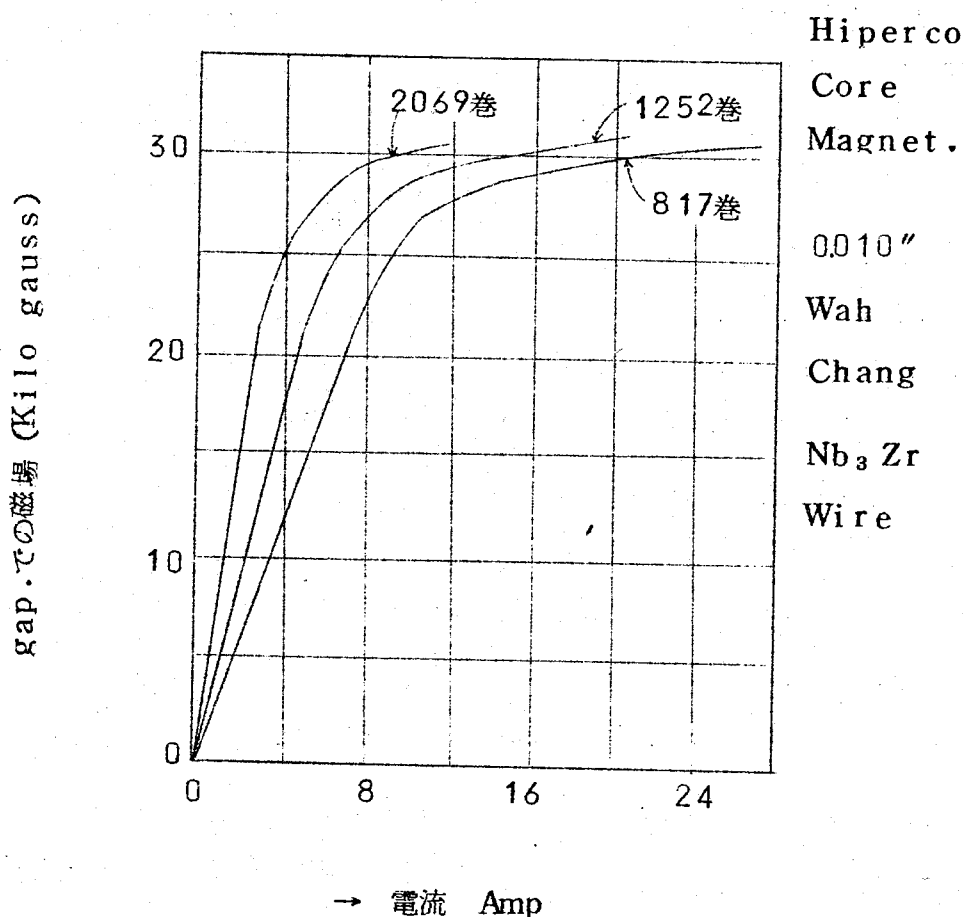
Cryogenics. 1963. P161.

$Nb_3 Sn$ で10,000 Gauss を得ている。

§ 5. Iron-core magnet

Wah Chang 社の Nb_3Zr $\phi=0.010$ " Wire を Hiperco magnet の上に巻く。各 layer の間に insulator として、厚さ 0.003 " の Soft Al foil を入れる。Coil は inner section 1252 巻、outer section は 817 巻である。4.2 °K に冷して電流と磁場の関係を測定すると下図の如くなる。

上記の Coil は二つに分け、中間に $4.1 \times 1.2 \times 0.3$ cm gap が作っており、gap での磁場を測定した。



4.2 °K で、 Nb_3Zr は SC であるが、Al は SC でないので、Al は insulator の役目をする。

Nb_3Zr の SC が急に消えるときに出る induction による電圧は Al を通じて放電するから Coil は損傷から防げる。

Inconel-insulated Air-Core Solenoid.

更に Current density を増し、Air-Core の Magnet を作る。

③ Super conductor Solenoid Magnet.

Nb : Zr - Wire

0.015" dia.

4.2 °K

As drawnでは強い

磁場では右図に示す

Amp/cm² 以上で、

SCを失うが熱処理に

よつてbody centered

Cubic B-Phase

になり、大きい電流が流

せる。

例えば40K.Gauss

での流し得る電流密度は

500°C, 2 hrの熱処

理でas drawnの

20倍になる。

Critical tempの高い

Compoundsは

Nb₃ Sn 18.0 °K

Nb₃ Ga 16.8 °K

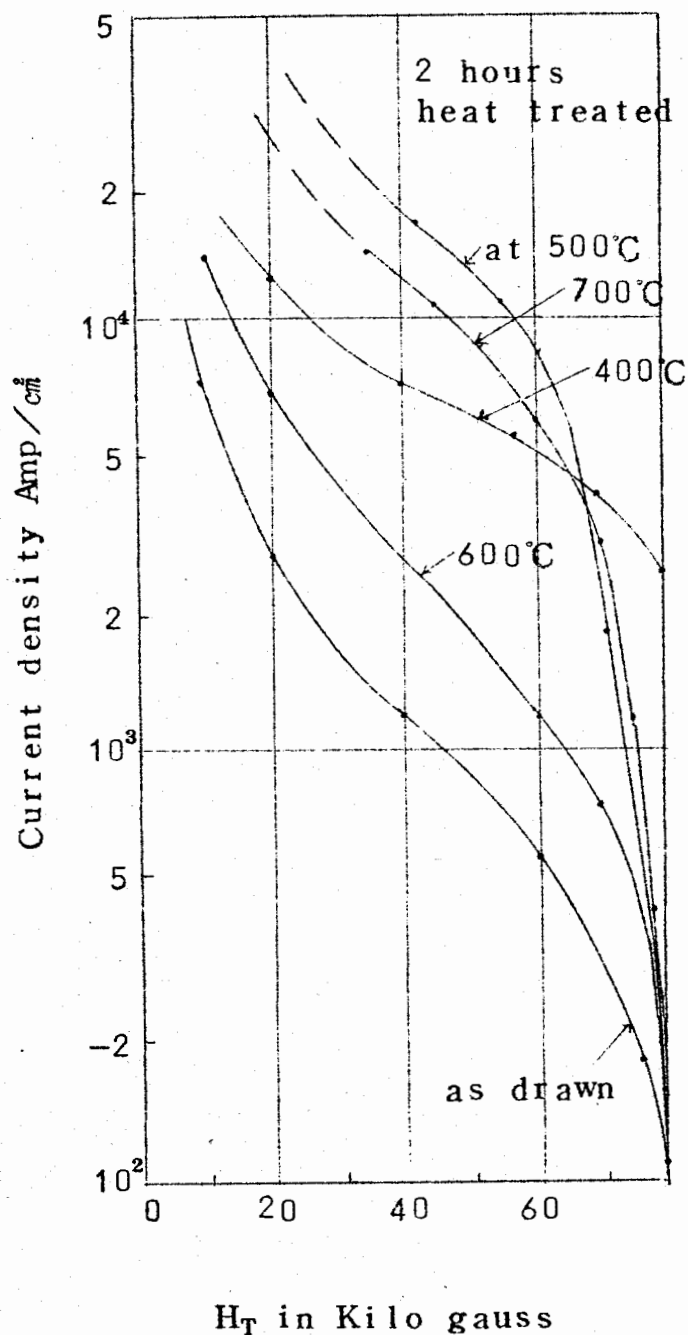
V₃ Si 17.1 °K

V₃ Ga 16.8

Nb₂ Sn₃ 16.6

Nb₃ Sn₂ 16.6

Nb : Zr 0.015" φ 42 °K

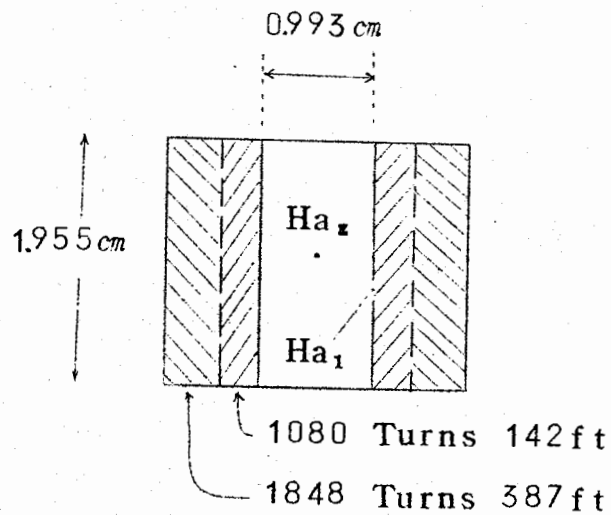
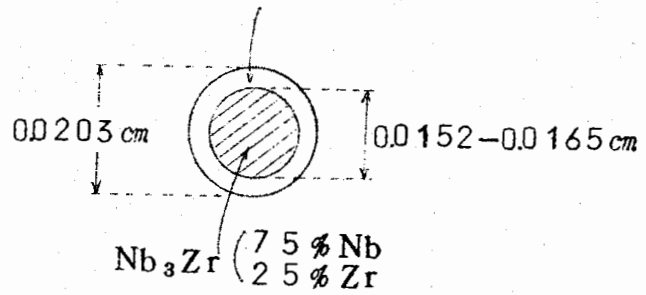


線は右図の如く

inconel で clad
した Nb₃Zr である。

Air core magnet
は
内側 1080 Turns
外側 1848 Turns
で各 layer の間は
0.005 cm の
Cu-foil で、
insulate してある。

Inconel Insulator



何れも 0.005 cm 厚の

Cu-foil で insulate する

Section	Turns	H ₀₂ Gauss/Amp	H _{a1} Gauss/Amp	i _c Amp	H _{a1} Gauss	i _c Amp/cm ²
1	1080	583	604	19.8	11950	1.0810 ⁵
2	1848	823	915	17.5	16000	0.95510 ⁵
1+2	2928	1412	1472	15.1	22200	0.82510 ⁵

低い電圧の電源から 20 A 以下の電流で、2 万 gauss 以上の field が得られる。

Varian Ass. では Air Core Solenoid で Solenoid の部のみを冷却し、Core 部は室温で、10 Amp 以下の電流で、6~8 万 gauss の磁場を得られ

るものも売り出している。(丸文が agert)

Varian Associates 社の Superconducting Solenoid Systems.

few Kilsgauss から 60 Kilogauss

field uniformity は 45 Kilogauss で 2 cm の軸長に

$1/2''$ 3×10^{-6} まで一様である。

Solenoid の中に $1 \frac{11}{16}''$ の孔あり, Dewar vessel には

$1 \frac{1}{16}''$ dia の室温で実経できる孔がある。

この実験孔は上下開放である。

Solenoid 電流は, 1×10^{-5} まで regulate できる。

X4120-52 の外観は左の通り

rate field isfensity SS

K.G. field uniformity

0.1% over 1" dia.

Spherical volume.

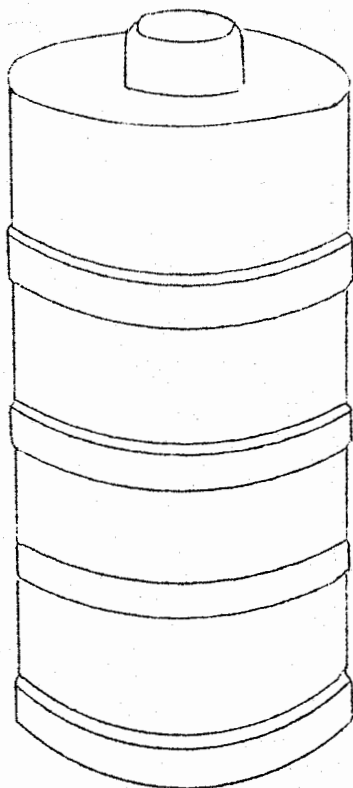
field cunent 18 Amp

実験孔 1.03" dia

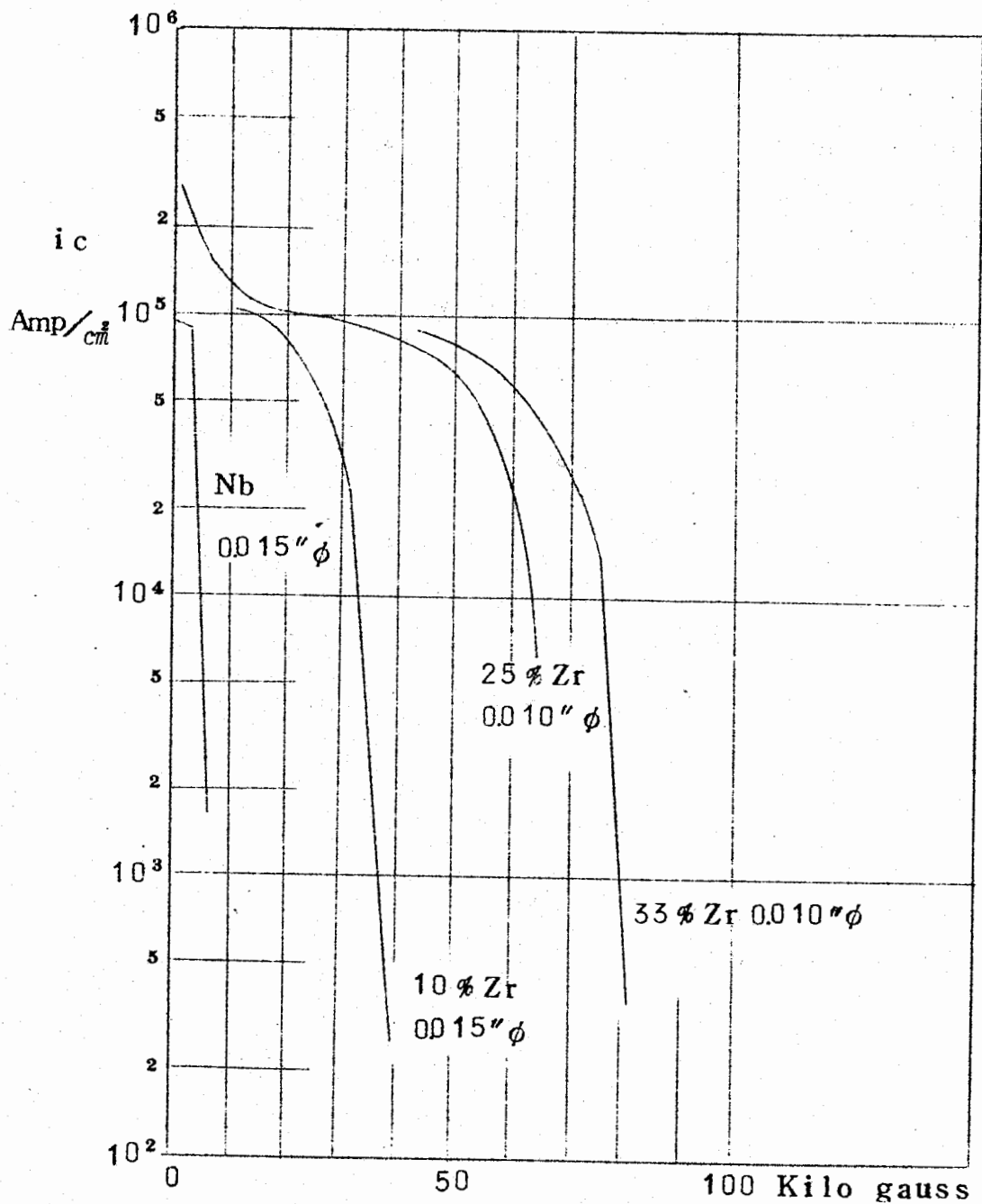
外径 5.25"

高さ 9.5"

Liquid He. 12 τ 4.2 °K で操作する。



NbZr合金でZrの%が変わると, Mag. field内における i_c が下図の如く変化する。
 25% Zrは i_c を大きくするため選ばれた。



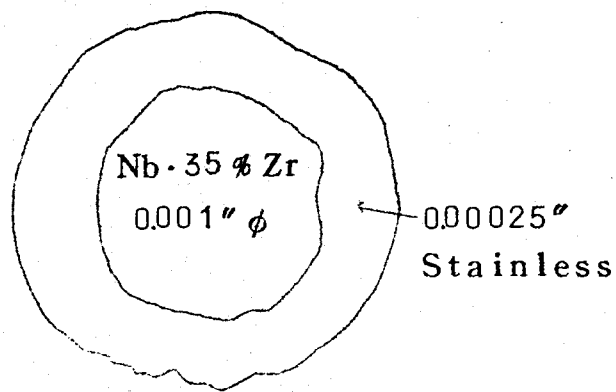
NbZr-Alloy
 Short Sample test 4.2 °K

次にNb-35% Zr coreで0.00025"原のStainless Steelを
 CladしたNb-Zrの外径0.001"のUltrafineのwireが,
 Bell Telで作られ, 7万 Gaussが得られている。

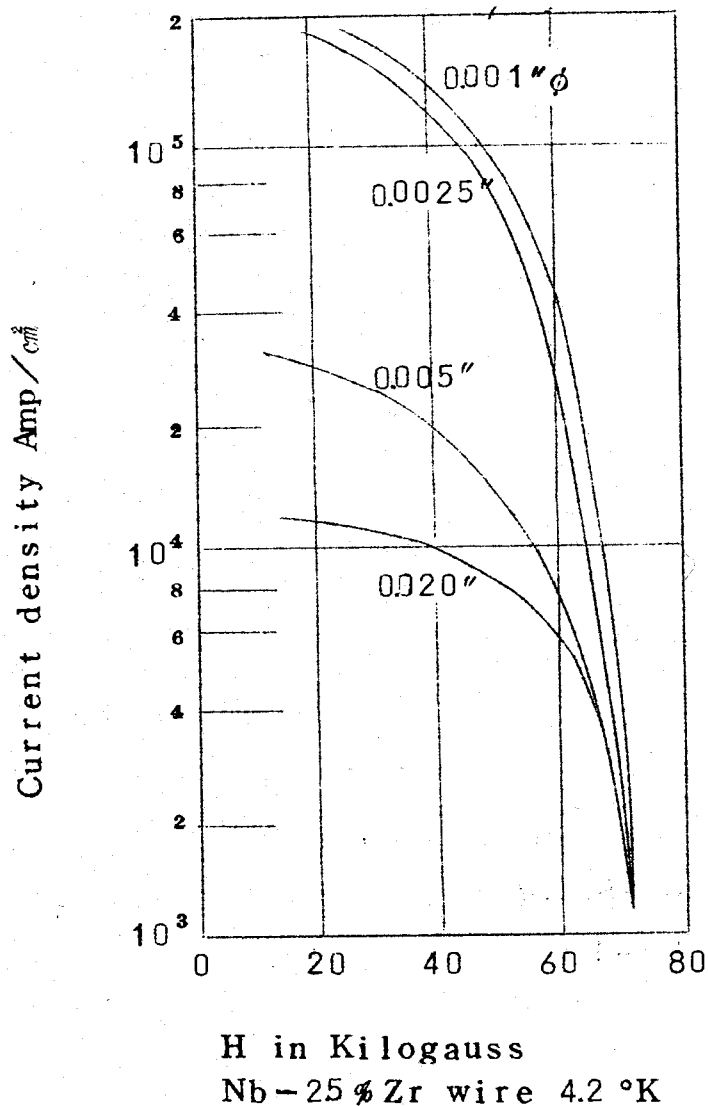
Ni-Zr は針金を細くする程、磁場中の Critical Current i_c が大になるので、次第に細い wire が作られる。Bell Telephone Lab の 0.001" ϕ の顕微鏡写真は右の通りである。

線の外径と i_c との関係は右図の如く

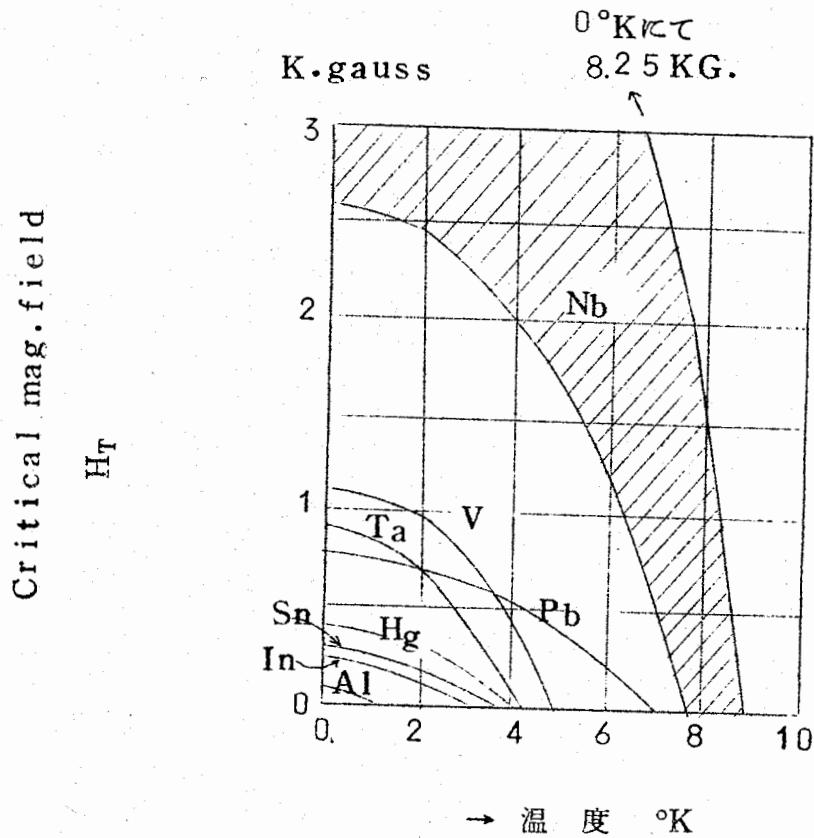
$\phi = 0.020$ " から 0.001" にすると、40 K.Gauss で i_c が 15 倍以上になる。



ultrafine wire の顕微鏡写真 1000 X

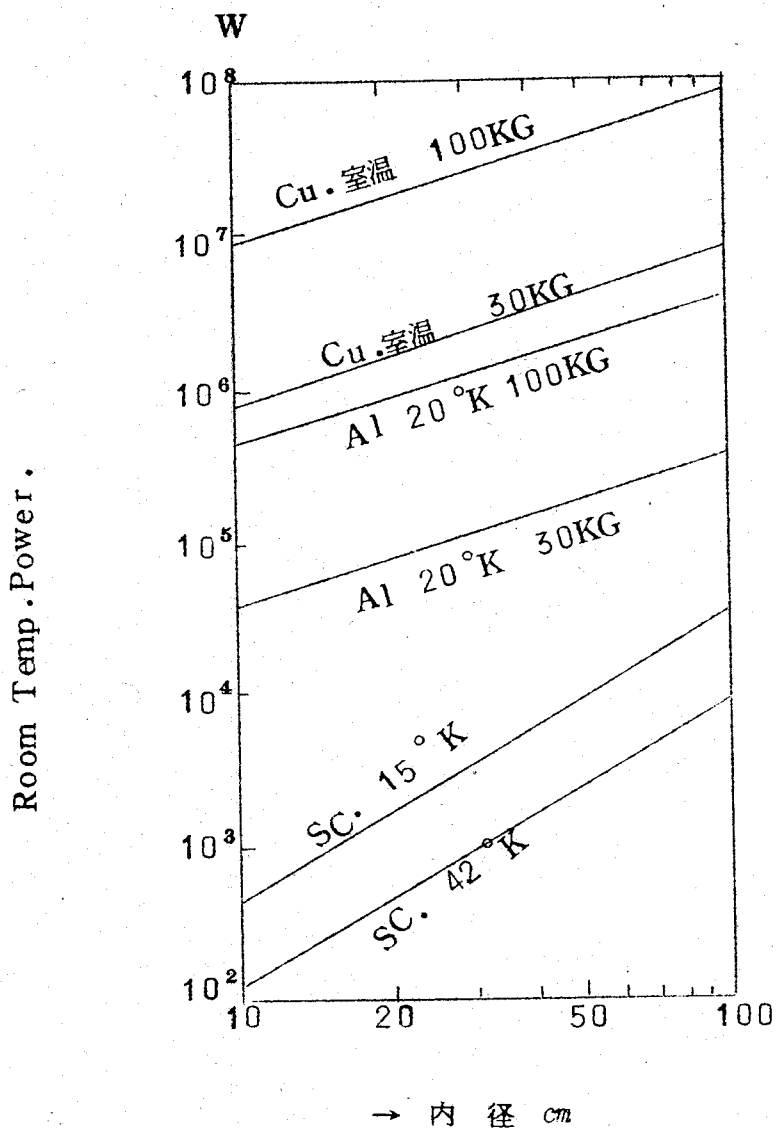


SC-magnet の wire の材質として Nb-Zr, Nb-Sn など Nb の合金が多く用いられている。Nb は次図に示すように Critical mag. field の大きさが著しく大きい。この事は SC-magnet を作る材料として可であることを示す。Nb の H_T を示す線が $////$ を入れた範囲にあり、この事は測定者によりその値を異にしているが、その原因は Nb 中の不純物にあるのかもしれない。



長さが内径の2倍の空間を磁化するに要するEnergyは室温, liquid H_2 ($20^\circ K$) 及び liquid He ($4.2^\circ K$) に於て次図の如くである。100 KGを得るには内径10 cmの時, SCと室温で所要電力は5桁違ふ。

Nb-Snは脆くて取扱にくいだが, Nb-Zr, Nb-Ti (WestinghouseでH1-120の名称で100 KGまで得ている) が, SC-magnet材として用いられている。



歴史的：

K. Onnes 1911. Liquid He の成功に直後Hgの超伝導を発見
 1913. これをmagnetを作らんとしたが、Hcの事がよくわからなかつたので不成功。

De Haas. W. J & Voogd J.

Pb-Bi合金で15k Gauss のHcを得たが、
 SC-magnet は出来なかつた。

Autler S.H. 1960.

Nb-wire で S.C.magnet に成功、4.3 k Gauss
 の磁場を得た。(air core solenoid)

Kun Zler J.E. 1961.

達の研究でNb-Snにより88KGのSC-magnet を作った。

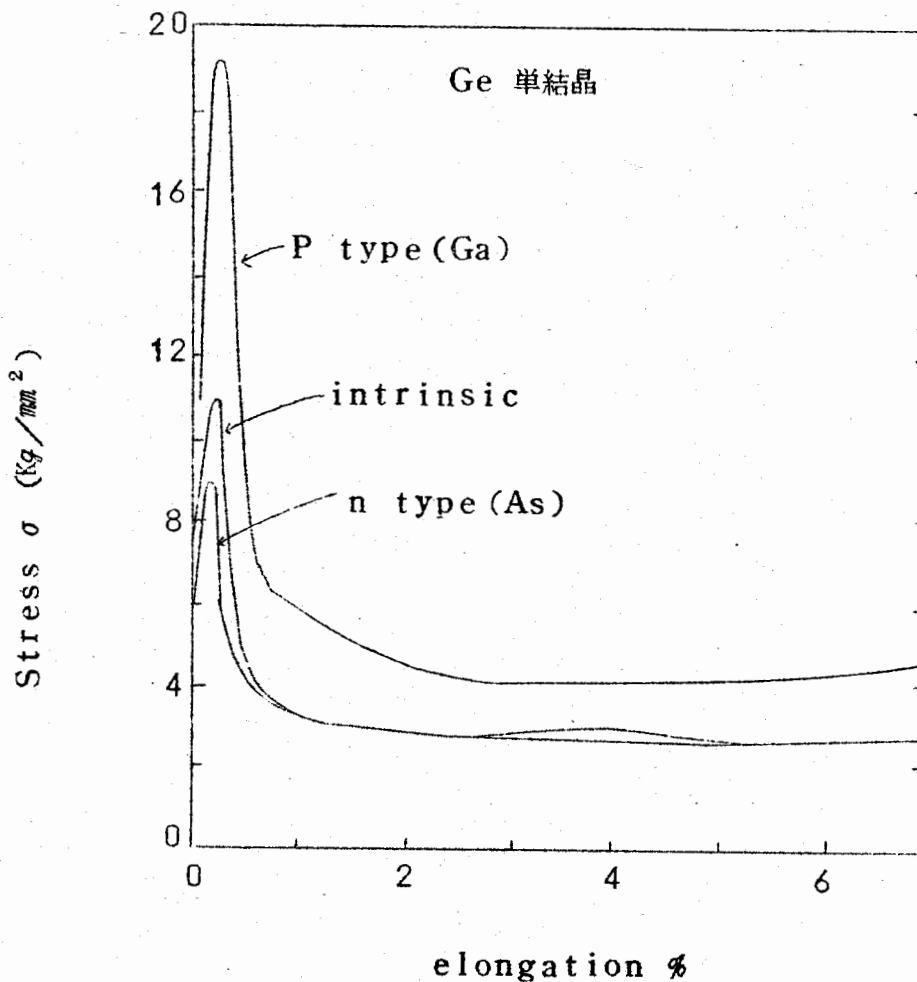
§ 6. Mechanical Strength と不純物

① 不純物の影響 (Mechanical Strength に対)

イ 少量の不純物にもその材料が使用でき難いもの

不純物	母材	
Bi	Cu	モロクなる
H	Ti	"
Pb, Cd, Sn	Zn	die cast に不適

ロ 微量の不純物でも半導体の電気特性に大きい影響があるが、例えばGeに於ては P-type n-type で、そのMech Strength が変化する。



Ge単結晶の tensile stren と伸び500°C

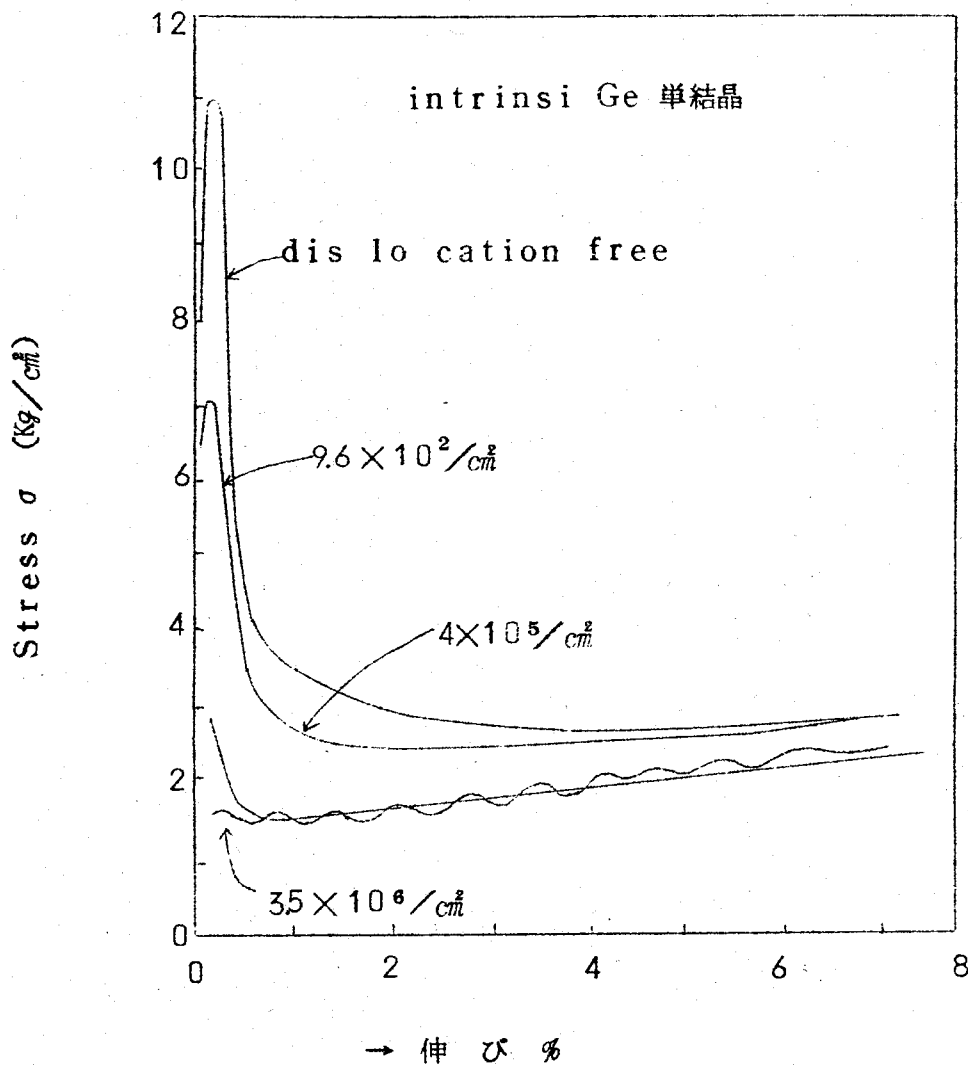
伸びの速さ 0.005 cm/分

P-type 1.6×10^{19} atom S/cm³, Ga

N-type 9×10^{18} " " As をdopeしてある。

図で極大値はYielding pointに相当しdopeしたもので非常に差が出る。

ハ dislocation が金属の電気抵抗に関係ある事を既にのべたが, dislocation は Mechanical Strength に大きい影響をもつことも既知であるが intrinsic Geの単結晶で伸びに対する stress σ は dislocation の無いものに比し, $3.5 \times 10^6/cm^2$ の dislocation あれば σ は約 $\frac{1}{10}$ になり, 且つ Yielding Point に相当するものが現れ難くなる。
 普通の金属結晶は dislocation 密度は $10^8/cm^2$ 以上である。



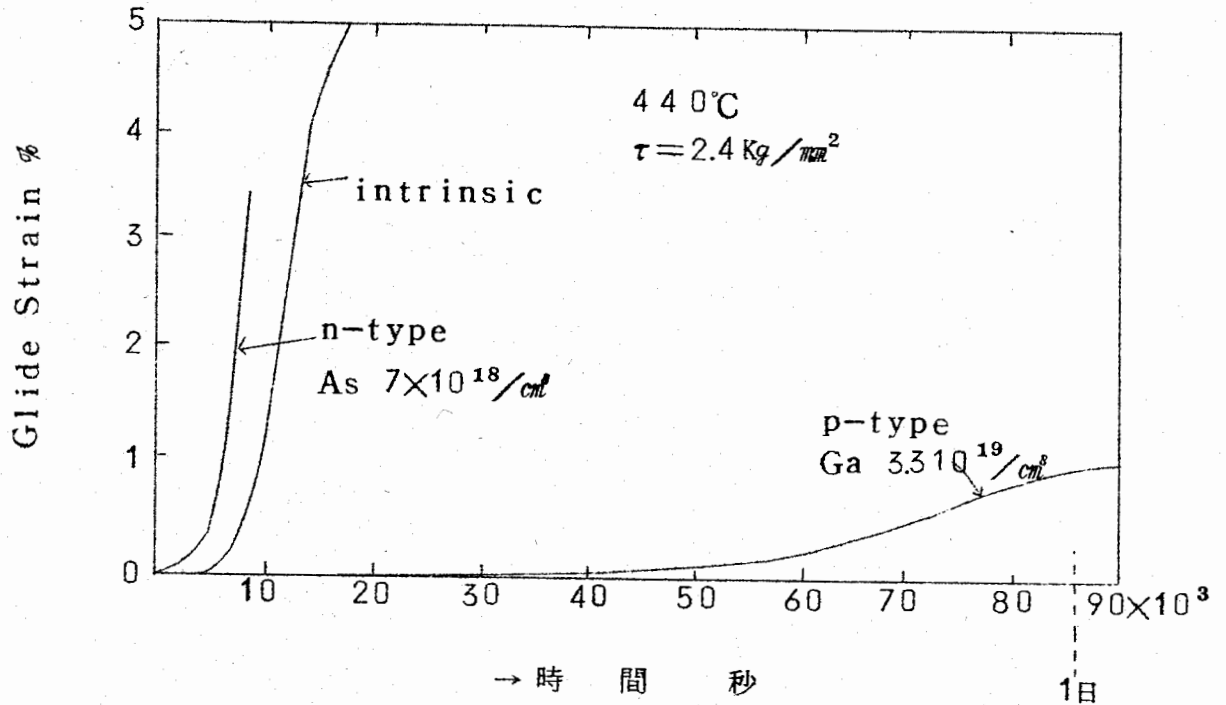
Geの伸びと tensile stress. 500°C

伸びの速さ 0.005 cm/分

dislocation の数で σ に大差あり

二 Creep

Geの単結晶でN-type, intrinsic 及び P-type で Creep に非
常な差がある。



Ge single crystal 440°Cにおける creep
 Ga は plastic flow を妨げる
 As は plastic flow を助長する

② Ultra-High-Purity metal の製作に対するW.G.Pfann (Bell Tel Lab) の意見

新しい材料に対して使用者側はその材料を安定に供給される事を希望し, 製作者側
 は安全なmarket がある事を希望し, 当初は両者は一致しない。研究者が業者から無
 料又は安価で試料を入手した事に対し責任を以て研究を遂行する事を希望する。

③ Pure metal を得る法

1. 化学的

Metalを得る材料化合物

Sorption イオン交換樹脂

Solution liquid-liquid extraction

還元剤

Metal の State で Purify

liquid 例 Hgi steel (Bessemer 法)

Solid.

Volatile し易い化合物に, 例 $\text{Ni}(\text{Co})_4$

Halide の熱分解 Arrel-Boer 法, Zr, Th, V, Ti, Nb

Al の精製 $\text{AlCl}_3(\text{g}) + 2\text{Al}(\text{l})_{\text{impure}} \rightarrow 3\text{AlCl}(\text{g})$

$1000^\circ \sim 1200^\circ\text{C}$

$3\text{AlCl}(\text{g}) \rightarrow \text{AlCl}_3(\text{g}) + 2\text{Al}(\text{l})_{\text{purified}}$

$700 \sim 800^\circ\text{C}$

2. 電気分解

熔融塩電解

electrorefining

electrowinning

3. Zone melting

equilibrium distribution coeff $K_0 > 1$

Crucible 中

floating zone

Coil を 45° 傾斜させ levitation action を加える事あり。

4. Electron-bombardment Drip Melting

Vac を 10^{-4} mm Hg 位にし, O_2 があると impurity は

Suboxide になり蒸発する。

5. Inert-electrode arc melt.

6. Consumable electrode arc melt (consumable arc)

7. Image furnace melting

8. Levitation melting

9. Plasma jet melting

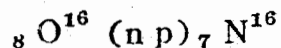
④ 超純金属材料の分析

1. Mass-Spectrograph.

2. Activation analysis.

- イ) 原子炉よりの n_f (炉心) , n_t (黒鉛反射体)
 - ロ) ${}^1_0\text{T}^3$ (d^2 , n^1) ${}_2\text{He}^4$ 反応による 14.5 MeV の n
 - ハ) 粒子加速装置による γ (p , d , α も利用)
- 等の衝撃により試料を放射化する。

鉄鋼中の O の定量には、ロ) による n_t より衝撃して



${}_7\text{N}^{16}$ は半減期 7.3 秒

10.4 MeV などの β^-

6 MeV などの γ

を放出する。

試料は中性子にて短時間 (約 30 秒) 照射後直ちに Scintillation
counte) .

Pulse height analyser により ${}_7\text{N}^{16}$ を測定する。

既知の O 含有量の鉄鋼試料と比較して O の量を決定する。

この方法は、2~3 分以内に O の決定が出来る。

Al , Ta その他の金属中の O の測定も同様に行えると思われる。

Saclay の原子炉に、 n -照射を行い、Institute of chemistry and
Metallurgy, Centre National de la Recherche

Scientifique, Vitry. Paris (Vitry 研と日本で呼んでいる)。

では Prof Philippe Albert が中心になり、多くの研究がなされている。

(老教授 G. Chaudron さん、毎日研究所に来ておられる。)

普通は半減期の極めて短くない限り、試料を酸に溶解し Carrier を加えて各元素を
順次に取り出し、RI の放射能測定から極めて微量の不純物が測定できる。0.1 ppb
(parts per billion) まで検出できるものも多い。

分析の順序は

Ultra high purity Mefols. p.72 に Albert の方法が出ている。

この方法で、例えば 99.9993% の Al (分光から 3 ppm の Fe , 2 ppm の Cu ,

2 ppm の Si) を分析して 59 種の不純物が検出せられ、その総量は 60 ppm であつ

た。

尚このAlの分析での不純物のSensitivity limit は下表の通り。

尚 Zone refining により純粋になる様子もわかるので、そのdataを記入する。

Al の放射化による不純物の定量 ppm.

元 素	二回電解により 純粋にした Al	Zone Melted Al	
		purified部	impure 部
Cu	27 ~ 1.1	0.02	28 ~ 26
Fe	3	≤0.2	
Si			
As	0.05~0.15	0.0004	128~24
Sb	0.5 ~ 1.2	0.004	40 ~ 6
U	0.002~0.06	≤0.002	0.5 ~ 1 by Fission
W	≤0.002~0.006	≤0.002	
Mo	0.2 ~ 0.1	0.2 ts < 0.1	≈ 1
Ga	0.02~ 0.3	0.002	8.5 ~ 10
Mn	0.3 ~ 0.04	0.05~0.3	0.3 ~ 0.06
Th	0.002~0.12	≤0.002	0.4 ~ 6
Zr	<0.5 ~ 1.1	≤0.5	
Sc	0.5 ~ 1.5	0.17~0.5	0.5~1
rare earth	0.002~0.6		0.05~20
Ni	0.7 ~ 2.5	≤0.5	≈5→0.5
Ca	0.5 ~ 5.5	≤0.01	0.1 ts 8.1
Zn	0.5 ~ 2.0	≤0.01~1	≤0.05~2.25
Ba	2.0 ± 1~0.65	0.03	5 ts 1.1
Na	1 ~ 2	≤0.2	1.4

その他 V . Cl + Br . I . S . P . F . C . N . O

Rare eaach として Sc Yt Lu Ho Gd Te Sa Na Pr Ce La

も夫々定量されている。

下記の Sensitivity limit のものは不純物としては、それ以下のため検出できていない。

Sensitivity limit	elements
<0.5 ppm	Ca Sr
<0.1	Bi Te
<0.01	Se Hg I Hf Ta Rb C ₃ K
<0.001	Au Pd

文 献 紹 介

LiBr - LiCl 溶融塩の熱力学的性質 759

(京都大学工学部) 森山徐一郎・幸塚善作

NaF - MgF₂ および Na₃AlF₆ - NaMgF₆ 系
二成分融液の粘度 769

(京都大学工学部) 山手 有

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 ㊦ 3582

(市バス・北白川仕伏町行樋ノ口町停前)

(京都大学理学部物理学教室北隣)

㊦ 3582 番へお電話いただければ直ぐ参ります。

タイプライター印刷専門店



有限会社 北斗プリント社

京都市左京区川端今出川下ル 電話 ㊦ 0231 番

LiBr — LiCl 溶融塩の熱力学的性質

A. Krupkowski, A. B. Bolt en

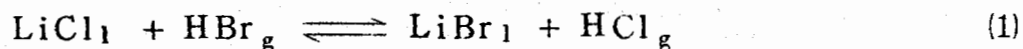
Freiberger Forschungsh B83, 23-9 (1963)

冶金工業でよく使用される塩類には化学的構造の簡単なものと複雑なものがあり、その複雑な構造をもつものとしてはスラグをあげることができる。溶融塩は広い範囲の金属の精錬過程に使用されている。それ故溶融塩の熱力学的性質を知るということは単に学問的な点からだけではなく、実際工業的な面からも興味深いことである。また溶融塩はさらに広範囲の原子核工学方面にも使用されている。

この研究においてはLiBr—LiCl塩の溶融溶液を例としてとりあげ、それらの性質を古典熱力学的な立場と統計熱力学的立場とから解説している。

古典熱力学的解説

Block-Bolt en [1] はつぎの反応の平衡実験を1062°Kなる温度で行なつた。



その場合、lは液態をあらわし、gはガス状態をあらわす記号である。

表1に示されているその実験結果に基づいて、LiBrとLiCl塩を含んだ溶融溶液中の成分LiBrおよびLiClの活量を計算することができる。

表1 1062°Kにおける溶融塩類LiBr—LiClの反応(1)に関する
Block-Bolt en [1] の実験結果の平均値と方程式(16)による
計算値

N_{LiBr}	N_{LiCl}	$\bar{P}_{HBr}/\bar{P}_{HCl}$ 実 験 値	$\bar{P}_{HBr}/\bar{P}_{HCl}$ 計 算 値
0.216	0.784	0.235	0.235
0.437	0.567	0.647	0.642
0.632	0.368	1.392	1.392
0.788	0.212	2.922	2.930
0.887	0.113	6.042	6.044

一定温度における反応(1)の平衡恒数はつぎの式で示される。

$$K = \frac{\bar{P}_{HCl}}{\bar{P}_{HBr}} \cdot \frac{N_{LiBr}}{N_{LiCl}} \cdot \frac{\gamma_{LiBr}}{\gamma_{LiCl}} \quad (2)$$

式(2)の対数をとればつぎの式になる。

$$\ln K = \ln \frac{\bar{P}_{HCl}}{\bar{P}_{HBr}} \cdot \frac{N_{LiBr}}{N_{LiCl}} + \ln \gamma_{LiBr} - \ln \gamma_{LiCl} \quad (3)$$

また $\ln \gamma_{LiBr}$ と $\ln \gamma_{LiCl}$ は組成の関数として2通りの方法で示される。

$$\ln \gamma_{LiBr} = \omega N_{LiCl}^m$$

$$\ln \gamma_{LiCl} = \omega \left(N_{LiCl}^m - \frac{m}{m-1} N_{LiCl}^{m-1} + \frac{1}{1-m} \right) \quad (4)$$

又は

$$\ln \gamma_{LiBr} = \omega \left(N_{LiBr}^m - \frac{m}{m-1} N_{LiBr}^{m-1} + \frac{1}{m-1} \right)$$

$$\ln \gamma_{LiCl} = \omega N_{LiBr}^m \quad (5)$$

この式で ω と m は固態又は液態溶液の固有の定数である。

条件 $2 \geq m \geq 1$ が満たされる場合、先の計算の基礎として以後(4)の関係を容認することにする。

(3)中に(4)を代入すればつぎの式が得られる。

$$l_n K = l_n \frac{\bar{P}_{\text{HCl}}}{\bar{P}_{\text{HBr}}} \cdot \frac{N_{\text{LiBr}}}{N_{\text{LiCl}}} + \omega \frac{m}{m-1} \cdot N_{\text{LiCl}}^{m-1} - \frac{\omega}{m-1} \quad (6)$$

方程式(6)はつぎのように変形される。

$$l_n \frac{\bar{P}_{\text{HCl}}}{\bar{P}_{\text{HBr}}} \cdot \frac{N_{\text{LiBr}}}{N_{\text{LiCl}}} = -\omega \frac{m}{m-1} N_{\text{LiCl}}^{m-1} + l_n K + \frac{\omega}{m-1} \quad (7)$$

さらにつぎの記号が用いられる。

$$y = l_n \frac{\bar{P}_{\text{HCl}}}{\bar{P}_{\text{HBr}}} \cdot \frac{N_{\text{LiBr}}}{N_{\text{LiCl}}}$$

$$a = -\omega \cdot \frac{m}{m-1}$$

$$x = N_{\text{LiCl}}^{m-1}$$

$$b = l_n K + \frac{\omega}{m-1} \quad (8)$$

(7)中に(8)を代入するとつぎの関係が得られる。

$$y = a x + b \quad (9)$$

この式でaとbは定数である。

表1の値と方程式(8)にもとずいて、 $m=1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7$ の場合の N_{LiCl}^{m-1} の値を表2で示す。

表2に基づいてつぎの関数に合った固有の線がひかれ図1に示されている。

$$y = f(N_{\text{LiCl}}^{m-1}) \quad (10)$$

表2. 方程式(7)と(8)に従って計算した関数 $y = f(N_{\text{LiCl}}^{m-1})$ の値

y	$N_{\text{LiCl}}^{0.2}$	$N_{\text{LiCl}}^{0.3}$	$N_{\text{LiCl}}^{0.4}$	$N_{\text{LiCl}}^{0.5}$	$N_{\text{LiCl}}^{0.6}$	$N_{\text{LiCl}}^{0.7}$
0.1591	0.953	0.930	0.907	0.885	0.864	0.843
0.1823	0.892	0.842	0.795	0.750	0.709	0.669
0.2103	0.819	0.741	0.670	0.607	0.549	0.497
0.2406	0.733	0.628	0.538	0.460	0.394	0.338
0.2618	0.647	0.520	0.418	0.336	0.270	0.217

これらの線から方程式(9)をみたす直線が選ばれる。図1からみられるように、これらの直線はつぎの関数に適合する。即ち方程式(4)中の m なる係数は $m = 1.5$ という値をもつ。

$$y = f(N_{\text{LiCl}}^{0.5}) \quad (11)$$

この関係を入れて方程式(7)はつぎのようになる。

$$I_n \frac{\bar{P}_{\text{HCl}}}{\bar{P}_{\text{HBr}}} \cdot \frac{N_{\text{LiBr}}}{N_{\text{LiCl}}} = -3\omega N_{\text{LiCl}}^{0.5} + I_n K + 2\omega \quad (12)$$

図1からその直線 $N_{\text{LiCl}}^{0.5}$ に対して

$$\left| I_n \frac{\bar{P}_{\text{HCl}}}{\bar{P}_{\text{HBr}}} \cdot \frac{N_{\text{LiBr}}}{N_{\text{LiCl}}} \right|_{N_{\text{LiCl}}=0} = 0.325 \quad (13)$$

となるということが明らかにされる。

さらに横軸に対する直線 $N_{\text{LiCl}}^{0.5}$ の勾配からつぎの値が得られる。

$$3\omega = 0.188 \quad (14)$$

(12)にもとずいて、(14)と(13)を用うることによりつぎのようになる。

$$\omega = 0.063$$

$$I_n K = 0.199 \quad (15)$$

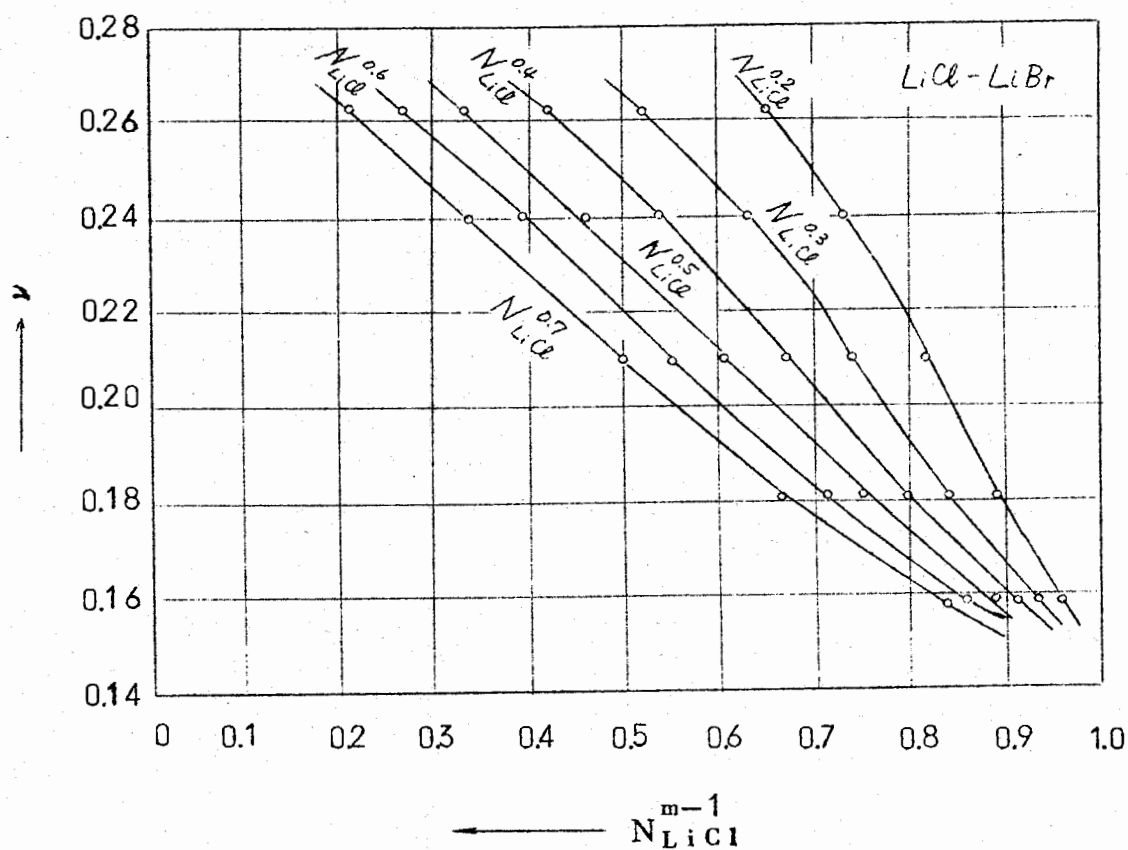


図1. (7), (8)式に従って計算した $y = f(N_{\text{LiCl}}^{0.5})$ なる関係

(15)と(12)を再考慮して変化すればつぎのようになる。

$$\ln \frac{\bar{P}_{\text{HBr}}}{\bar{P}_{\text{HCl}}} = -0.325 + \ln \frac{N_{\text{LiBr}}}{N_{\text{LiCl}}} + 0.188 N_{\text{LiCl}}^{0.5} \quad (16)$$

(16)にもとづいて $\bar{P}_{\text{HBr}}/\bar{P}_{\text{HCl}}$ なる値が計算され、それは表1と図2中に示されている。

計算値と実験値に確かめられた値とは全体的に一致するということが明らかである。

(15)の値と一緒にして数式(4)はつぎのことを示す。

$$T = 1062 \text{ }^\circ\text{K} \text{ において } \ln \gamma_{\text{LiBr}} = 0.063 N_{\text{LiCl}}^{1.5}$$

$$\ln \gamma_{\text{LiCl}} = 0.063 (N_{\text{LiCl}}^{1.5} - 3 N_{\text{LiCl}}^{0.5} + 2) \quad (17)$$

1062°Kという一つの温度における反応(1)の標準自由エンタルピーの変化はつぎのよ

うな値である。

$$\Delta F^0 = -RT \ln K = 1.987 \cdot 1062 \cdot 0.199 = -420 \text{ cal} \quad (18)$$

得られたる結果はある程度つぎのような方法でしらべることができる。反応(1)について考えよう。熱力学的な表からつぎのような値を得る。

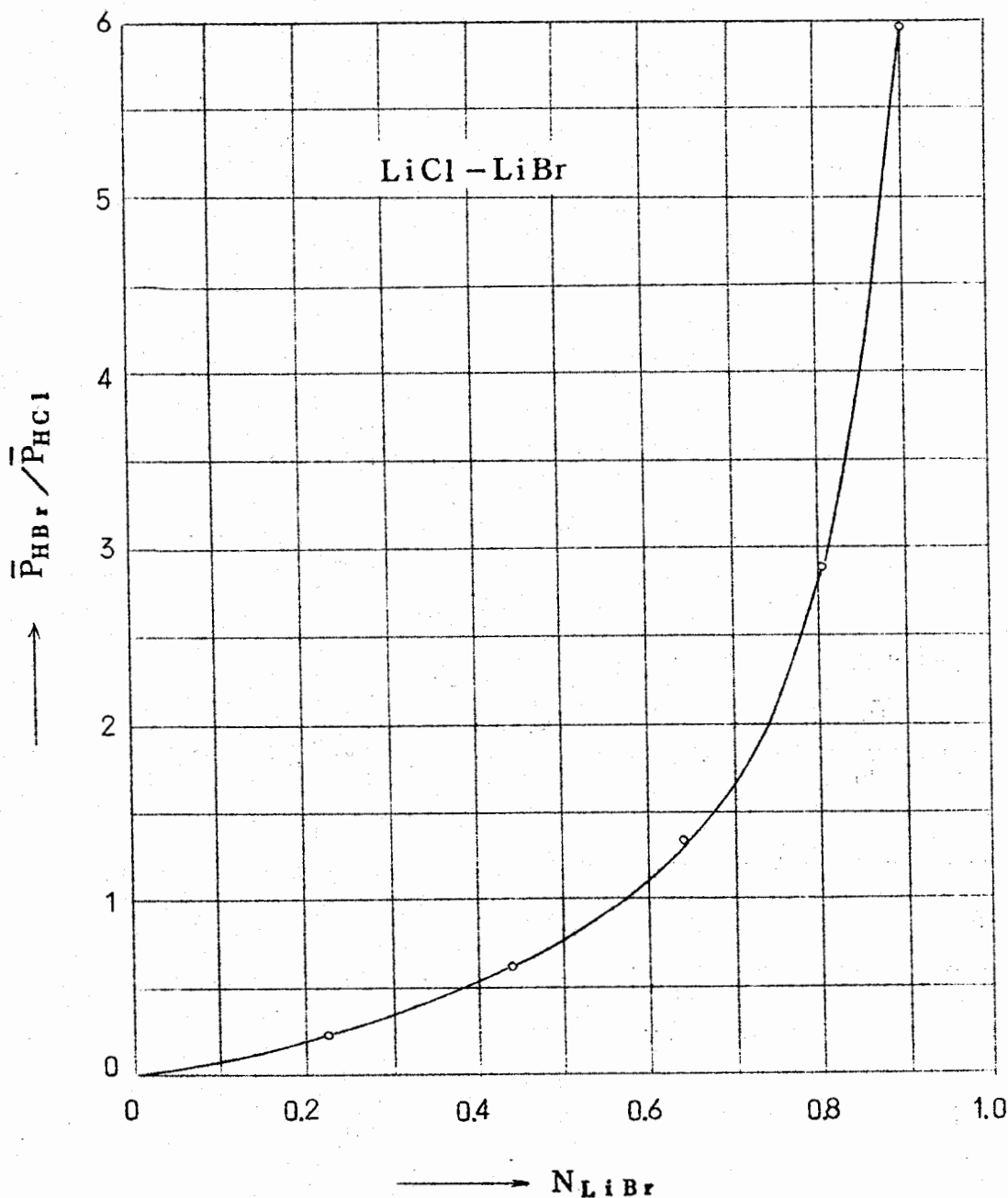


図2. 1062°KにおけるLiBr-LiCl溶融塩の組成と $\bar{P}_{\text{HBr}} / \bar{P}_{\text{HCl}}$ の関係，曲線は(16)式に従つたものであり，点はBlock-Bolten〔1〕の実験結果を示す。

$$\Delta H_{\text{sol}}^0 = 500 \text{ cal}$$

$$\Delta C_{\text{p sol}} = 0.15 - 0.28 \cdot 10^{-3} T \quad (19)$$

$$\Delta S_{\text{sol}}^0 = 0.98 \text{ Cl}$$

Bloch-Boltenの考えと一致してLiBrとLiClが固態で存在する範囲内の標準自由エンタルピーの変化を示す方程式はつぎのような形となる。

$$\Delta F_{\text{sol}}^0 = 500 - 0.25 \varphi_1^0 + 0.28 \cdot 10^{-3} \varphi_2^0 - 0.98 T \quad (20)$$

この式で φ_1^0 と φ_2^0 は温度関数であり、その値は〔2〕に従って計算されている。充分正しい発表がないので、さらに計算して大体正しい値を求める。

LiBr-LiCl溶液の溶融状態に対してつぎの一部(19)に支えられた方程式が正しいと考えれば、つぎのような式が得られる。

$$\begin{aligned} \Delta F_1^0 = & 500 - 0.25 \varphi_1^0 + 0.28 \cdot 10^{-3} \varphi_2^0 - 0.98 T \\ & + (\Delta H_{\text{LiBr}} - \Delta H_{\text{LiCl}})_{\text{sol} \rightarrow \text{l}} - T (\Delta S_{\text{LiBr}} - \Delta S_{\text{LiCl}})_{\text{sol} \rightarrow \text{l}} \quad (21) \end{aligned}$$

Kelleyによれば確かな近似式をもつてつぎの値が認められる。

$$\Delta H (\text{LiBr})_{\text{sol} \rightarrow \text{l}} = 2900 \text{ cal}$$

$$\Delta S (\text{LiBr})_{\text{sol} \rightarrow \text{l}} = 2900 / 825 = 3.51 \text{ Cl}$$

$$\Delta H (\text{LiCl})_{\text{sol} \rightarrow \text{l}} = 3200 \text{ cal}$$

$$\Delta S (\text{LiCl})_{\text{sol} \rightarrow \text{l}} = 3200 / 887 = 3.61 \text{ Cl} \quad (22)$$

$$\Delta F_1^0 = 200 - 0.25 \varphi_1^0 + 0.28 \cdot 10^{-3} \varphi_2^0 - 0.88 T \quad (23)$$

$$\Delta F_1^0 = -799 \text{ cal } (T = 1062^\circ \text{K})$$

(23)による $\Delta F_1^0 = -799 \text{ cal}$ という値はBlock-Boltenの結果にもとずいて、ここで計算された値 -420 cal と一致はしないが、しかし乍ら充分な精度を有する熱力学的値が不足しているのであるから、両方の値の間の差異は比較的小さいと考えることができる。

統計熱力学による解説

陰イオンの交換反応の平衡値の測定〔1〕からLiCl-LiBr系に対してつぎのような値が与えられる。

$$\omega \left(1 + \sigma_{\max} + \frac{\sigma_{\max}}{\frac{\omega}{e^{-\frac{\omega}{2}}}} \right) = 0.081 \quad (24)$$

この式で σ は短距離規則性のパラメーターである。

問題とする温度では長距離規則性は存在しない。

Wasastjerna〔4〕によれば

$$\sigma = \frac{\lambda - N_{\text{Cl}} N_{\text{Br}}}{N_{\text{Cl}} N_{\text{Br}}} \quad (25)$$

この式で $N_{\text{Cl}} N_{\text{Br}}$ は理想溶液におけるCl-Br対の相対的数値であり、 λ は今考えている溶液中のCl-Br対の相対的数値であり、 σ_{\max} は等モル溶液($N_{\text{Cl}} = N_{\text{Br}}$)の σ の値を示している。 N_{Cl} と N_{Br} はTiemkin〔5〕の決定した陰イオン分率である。簡単な場合は1価の陽イオンと1価の陰イオンをもった2元溶液は $N_{\text{LiCl}} = N_{\text{Cl}}$ および $N_{\text{LiBr}} = N_{\text{Br}}$ である。

〔6〕と〔2〕の文献を参照してKrupkowskiによつて示された非対称性係数を示す記号 m の勾配のパラメーター σ_{\max} に対する関係が〔3〕なる文献中に得られている。

$$1 + \sigma_{\max} = 2^{2-m} \quad (26)$$

〔3〕にもとづいて、つぎの関係が得られる。

$$\frac{\sigma}{(1+\sigma)^2} = N_{\text{Cl}} N_{\text{Br}} (1 - \sigma^{-\omega}) \quad (27 \text{ a-b})$$

$$\frac{\sigma_{\max}}{(1+\sigma_{\max})^2} = 0.25 (1 - e^{-\omega})$$

さらに方程式(24), (26), (27)から簡単につきの値が得られる。

$$\omega = 0.077, \sigma_{\max} = 0.020, m = 1.97$$

これらの数字を(7)中に代入するとつぎのようになる。

$$\ln \frac{\bar{P}_{\text{HCl}} N_{\text{Br}}}{\bar{P}_{\text{HBr}} N_{\text{Cl}}} = -0.156 N_{\text{Cl}}^{0.97} + \ln K + 0.079 \quad (28)$$

実験的に確かめた結果 ($N_{\text{Cl}}, N_{\text{Br}}, \bar{P}_{\text{HBr}}$) を入れると平均してつぎの値を得る。

$$\ln K = 0.197 \quad (29)$$

そして最後にはつぎのようになる。

$$\ln \frac{\bar{P}_{\text{HBr}}}{\bar{P}_{\text{HCl}}} = -0.276 + \ln \frac{N_{\text{Br}}}{N_{\text{Cl}}} + 0.156 N_{\text{Cl}}^{0.97} \quad (30)$$

(30)に示されている結果は実験結果ともまた(16)式にもとずいて得られた理論値とも非常によく一致する。

これら2つの方程式は問題にしている範囲内ではその濃度と分圧とが同じであることは重要なことである。

方程式(27 a)によればつぎの値が与えられる。

$$N_{\text{Cl}} = 0 \text{ と } N_{\text{Cl}} = 1 \text{ に対しては } \sigma = 0$$

$$N_{\text{Cl}} = 0.25 \text{ と } N_{\text{Cl}} = 0.75 \text{ に対しては } \sigma = 0.014$$

$$N_{\text{Cl}} = 0.5 \text{ に対しては } \sigma = 0.020 \quad (31 a - c)$$

短距離規則性のパラメーターは、それが間接的に依存するところの陰イオンの交換エネルギーのような一様な対称的な結果を示すものである。

方程式(31)は非常に小さい値を示す。研究された溶液が殆んど理想溶液であるということがそのことからわかる。

このことを確認するために溶液1モル中に実在するCl-Br対の数は理想溶液と比較して、どれ位大きいかということを確認することができる。

$$N_{\text{Cl}} = 0 \text{ と } N_{\text{Cl}} = 1 \text{ に対しては } \frac{1}{2} Z A \lambda = 0$$

$$N_{Cl} = 0.25 \text{ と } N_{Cl} = 0.75 \text{ に対しては } \frac{1}{2} ZA\lambda = 3A, 0.190$$

理想溶液の $3A, 0.187$ と比較される。

$$N_{Cl} = 0.5 \text{ に対しては } \frac{1}{2} ZA\lambda = 3A, 0.255$$

理想溶液の $\frac{1}{2} ZA\lambda = 3A, 0.250$ に比較される。

ここで A はアボガドロ数であり、 $Z=6$ は配位数である。古典熱力学と統計熱力学に従って求めた方程式を比較するためには $LiBr - LiCl$ 系よりも理想溶液からずつとはなれた系の方がより望ましい。前述の例から両方の解説即ち方程式(16)と(29)がお互いに同じであることが明らかにされた。

結 論

溶融した溶液の例として溶融塩 $LiBr - LiCl$ をとりあげ、古典熱力学の法則および統計熱力学（第1次の近似において）の法則に従って同じように成分の熱力学的性質を説明することができることが証明された。筆者の提案した方法はまた反応(1)の平衡恒数を計算することも可能にした。

(昭和39年10月3日受理)

文 献

- [1] Block-Bolten, A.: Archiwum Hutnictwa 6 (1961) S. 287
- [2] Krupkowski, A.: Zasady termodynamiki i ich zastosowanie w metalurgii i metaloznawstwie. P.W.N. Krakow 1958
- [3] Block-Bolten, A.: Archiwum Hutnictwa 7 (1962) S. 15
- [4] Wasastjerna, J. A.: Comm. Phys. Math. Soc. Sc. Fenn. XIV, 3, 1948
- [5] Tiemkin, M.: Acta Physicichimica URSS 20, 411, 1945
- [6] Krupkowski, A.: Bull. Acad. Pol. Sc. et Letter. Vol. I, Serie A, Nr. 1, 1951, 15.

NaF—MgF₂ および Na₃AlF₆—NaMgF₃ 系 二成分融液の粘度

M.M.Vechukov and V.Ya.Nikitin

M.I.Kalinina 記念レニングラード工学研究所

Zhur.Prikl.Khim., 32 2793—2796 (1959)

電解工程における生産能率を向上させる目的で、アルミニウム電解槽の浴中に弗化マグネシウムを添加すると云う方法は古くから実施されている。^(1, 2)

しかし弗化マグネシウムを添加した場合の電解浴の物理化学的性質の様相については、現在まだ十分に調べられていない。

NaF—MgF₂ 二成分系には溶融状態図⁽³⁾に従えば、相合化合物 (congruent compound) NaMgF₃ が存在する。

先ず第一に興味の中心となつたのは、溶融に際してのこの化合物の挙動を明らかにすることであつた。すなわち、液相中における当該化合物の安定性に対してどのような見解をもつべきかと云うことに関心が寄せられたのである。それ以外に、アルミニウムの電解製造の実施を目的として Na₃AlF₆—NaMgF₃ 二成分系の粘度を調べることも重要なことであつた。

粘度の測定には回転振動粘度計を用いた。装置、測定法および粘度の算定方法^{*}についてはすでにその詳細を文献に報告した。⁽³⁾ 原料試薬には《純》級弗化ナトリウム、《純》級弗化マグネシウム、それに昇華法でつくつた弗化アルミニウムを用いた。

NaF—MgF₂ 二成分系

NaF—MgF₂ 二成分系では MgF₂ の濃度を 0 から 80 モル% まで変化させた組成領域における 10 種の融液に対する粘度を温度の関数として調べた。MgF₂ の高濃度融

訳 (京大工) 大田 陸夫・山手 有

* 計算に必要な融液の密度値は A.A.Kostchukov と V.P.Bodrou のデータから引用した。

液はその融点が高いために、研究を支障なしに行なうことができなかつた。表1にNaF-MgF₂ 二成分系に関する粘度の実験結果を示した。

表1 NaF-MgF₂ 系融液の粘度と温度の関係

融液 番号	MgF ₂ 含有量 (モル%)	温 度 (°C)	粘 度 (ポイズ)	融液 番号	MgF ₂ 含有量 (モル%)	温 度 (°C)	粘 度 (ポイズ)
1	0	1015	1.54	6	40	1025	2.90
		1068	1.24			1085	2.40
		1115	1.11			1173	2.05
		1160	1.05			1215	1.87
2	10	1040	1.60	7	50	1037	3.28
		1080	1.48			1057	2.98
		1135	1.36			1080	2.79
		1170	1.28			1170	2.50
3	20	882	3.13	8	60	1225	2.29
		937	2.53			1015	4.19
		985	2.07			1088	3.38
		1065	1.88			1130	3.02
4	22.5	1100	1.51	9	70	1173	2.72
		905	3.00			1215	2.51
		944	2.64			1243	2.40
		986	2.36			1077	3.68
5	30	1017	2.16	10	80	1120	3.40
		1095	1.80			1165	3.00
		1145	1.62			1200	2.76
		935	2.90			1227	2.62
		1000	2.49			1190	3.24
		1062	2.16			1228	2.94
		1167	1.76			1272	2.78
		1206	1.54			1323	2.54

これらの実験結果に従つて、粘度-温度関係を求めたがこの曲線から図1に示したような等温線が得られた。図1には熔融状態図、およびFrenkelの式^[4]に基づいて計算した粘性流動の活性化エネルギーをも併せて示した。

図から明らかなように、粘度は弗化マグネシウムの濃度が増すとともに大きくなる。

NaMgF₃ からなる化合物組成のところ、等温線には顕著な屈曲が生じている。S字形等温線と云うのは、成分間に化学的相互作用を伴なう系についての典型的な曲線形式である。融液中に錯塩 (Complex) が存在する場合には、活性化エネルギー曲線の上に、このような極大値があらわれる。

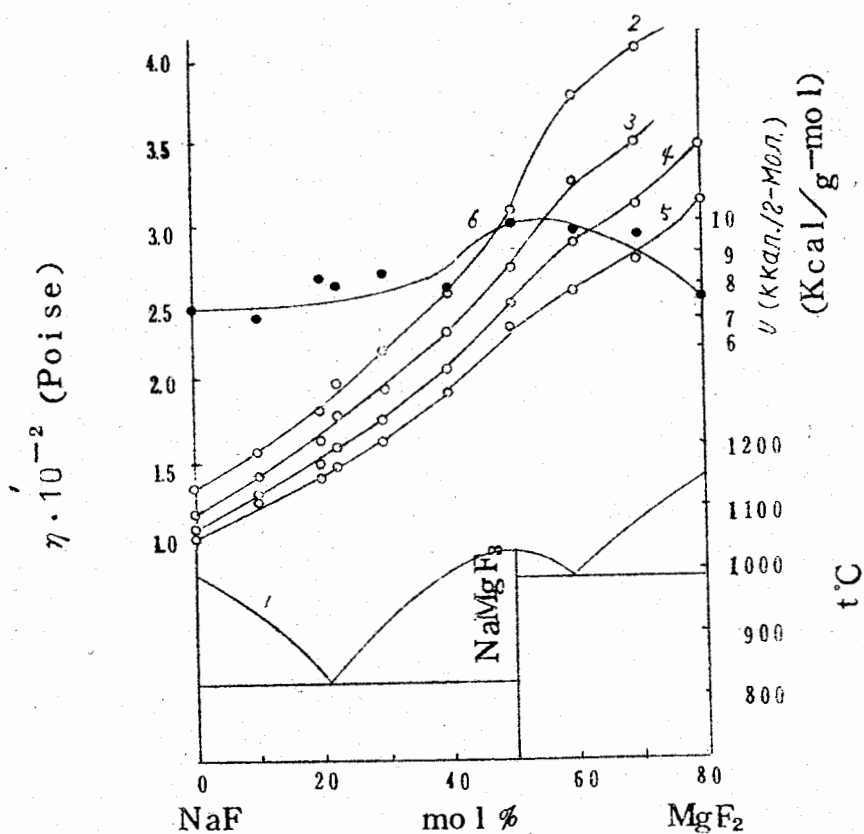


図1 NaF-MgF₂ 二成分系融液の性質

1: 溶液状態図

2-5: 各温度における粘度の等温線

(2-1050°C, 3-1100°C, 4-1150°C,
5-1200°C)

6: 粘性流動の活性化エネルギー

融液の構造について云えば、これらの融液をイオン性液体と考えることができる。弗化ナトリウムは典型的な異極性化合物であり、弗化マグネシウムはその中に共有結合を有しているけれども同様に異極性化合物である。混合に際しては、相互に近接した状態で配列するNa⁺, Mg²⁺, F⁻イオンからなる融液が得られる。等モル量に近い組成の場合には、融液中で一時的な配列状態を示すイオン集団、すなわち錯イオンを生ずる。以前、錯

塩形成の原因に関する問題については、 Na^+ イオンがその主因であつて、陰イオン NaF_3^{2-} を生ずるといふ見解が述べられたことがあつた。^[5]

しかしこの見解は熔融塩の構造、とくに結晶化学に関する最近の概念とは相反している。

Pauling に従えば、実際には Mg^{2+} と Na^+ との各イオン半径はそれぞれ 0.65 \AA と 0.95 \AA である。

イオンの電場の強さをあらわすところの普遍因子は相互に $1 : 0.23$ と云う関係にある。

それ故、融液中に存在するのは錯イオン MgF_3^- であつて、 NaF^{2-} ではないと云うことになる。このことから、A.A.Greenberg^[6] の著書に述べられている式に基いて計算された錯イオンの形成エネルギーについての相互関係が証明され、その関係は MgF_3^- の方が NaF_3^{2-} の場合より 3.7 倍大きいことが示された。

$\text{NaF} - \text{CaF}_2$ および $\text{NaF} - \text{AlF}_3$ の各二成分系と当該二成分系を比較することは興味深い問題である。これらの中で、第一番目の系には錯塩の形成が行なわれていないのである。第二番目の系には簡単な化合物 クリオライト があつて、これに対応する錯陰イオン AlF_6^{3-} は MgF_3^- よりもより大きい安定性を有している。すなわち、このことは熔融状態図上でより一層明瞭にあらわれる高融点 (dystectic) と粘度および密度の各等温線上に際立つた極大値のあらわれることによつて確認され、また Al^{3+} と Na^+ とのイオン半径の比 ($1 : 1.9$) および、それらの普遍因子間の比 ($1 : 0.09$) からも明らかにされる。

$\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{NaMgF}_3$ 二成分系

この系では 5 種の融液について、粘度を温度の関数として調べた。(表 2)

これらの実験結果にしたがつて描いた等温線は単調な経過を示している。(図 2)

このことは系の成分間における相互作用が存在しないことを示し、また粘性流動の活性化エネルギーが一定であることを証明している。アルミニウムの電解と云う見地から 6% (重量百分率) 以下の量の弗化マグネシウムを電解浴に入れた場合には、弗化マグネシウムは恐らく完全に NaF と結合して化合物 NaMgF_3 を形成するはずであると云うことを特に強調しなければならない。この場合、カチオン Mg^{2+} の活量は低下するのであつて、これにより、そのポテンシャル準位を電気陰性度のより大きい方に変化させることが可能になる。

そのため、マグネシウムとアルミニウムの電極電位は十分近似しており、マグネシウム

表2 $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{NaMgF}_3$ 系融液の粘度と温度の関係

融液 番号	NaMgF_3 含有量 (モル%)	温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	粘 度 (ポイズ)
11	0	1027	2.23
		1053	2.06
		1120	1.65
		1165	1.50
		1225	1.32
12	3.5.3	1018	2.42
		1080	1.98
		1130	1.72
		1183	1.50
13	5.6.8	1068	2.35
		1110	2.01
		1183	1.72
		1215	1.50
14	7.5	1013	2.85
		1067	2.51
		1130	2.17
		1165	1.95
		1210	1.75
15	8.9	1027	2.97
		1080	2.51
		1130	2.35
		1192	1.92

は液体アルミニウムに良く溶解するものであるにもかかわらず、恐らく両者は実際的には同時に製造されないのである。

結 論

アルミニウムの電解製造の理論と実際について重要な意義をもつ $\text{NaF} - \text{MgF}_2$ および $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{NaMgF}_3$ 二成分系融液の粘度の研究を行なうことにより次のことが明らかにされた。

すなわち $\text{NaF} - \text{MgF}_2$ 二成分系における粘度の等温線と活性化エネルギー曲線の模様から、先に熱分析によつて観測された化合物 NaMgF_3 が熔融状態においても存在することが確かめられた。そしてまた、この錯化合物の存在を是認するような融液構造に関する二三の見解を論じた。

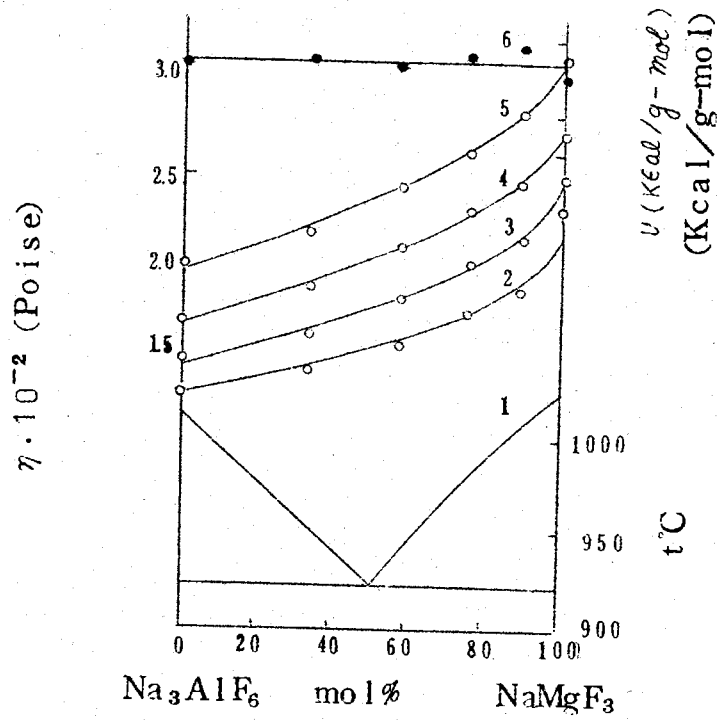


図2 $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{NaMgF}_3$ 二成分系融液の性質

- 1 : 溶融状態図 [8]
- 2 - 5 : 各温度における粘度の等温線
(2 - 1200°C, 3 - 1150°C, 4 - 1100°C
5 - 1050°C)
- 6 : 粘度の活性化エネルギー

引用文献

[1] А. И. Беляев, Цвет. мет., 5, 54 (1956). — [2] А. И. Беляев, Е. А. Жемчужина и Л. А. Фирсанова, Цвет. мет., 5, 70 (1957). — [3] Г. А. Абрамов, М. М. Ветюков, И. П. Гунало, А. А. Костюков, Л. Н. Ложкин. Теоретические основы электрометаллургии алюминия. Metallurgizdat, 91, 211, 497 (1953). — [4] Я. И. Френкель. Теория твердых и жидких тел. Гостехтеоретиздат (1934). — [5] П. П. Федотьев. Электролиз в металлургии. ч. II, ОНТИ (1934). — [6] А. А. Гринберг. Введение в химию комплексных соединений. Госхимиздат, 244 (1951). — [7] А. И. Беляев, Е. А. Жемчужина, Л. А. Фирсанова. Физическая химия расплавленных солей. Metallurgizdat, 56 (1957). — [8] А. А. Костюков и А. Б. Карпов, Тр. ЛПИ, 188, 58 (1957).

Поступило в Редакцию
31 декабря 1958 г.

溶 融 塩 委 員 会 記

ベルトーロ
ゲルマニウム
シリコン
セレン

各種電解用
直流電源!!

整流器

配電盤/各種自動制御機器

良心的な技術を誇る!!
豊富な経験

株式会社 中央製作所

型録贈呈
誌名記入

本社工場 名古屋市瑞穂区内浜町二丁目75番地

TEL 代表 (81) 3 1 6 6

東京出張所 東京都港区芝浜松町四丁目2番地

TEL (431) 2177 6257

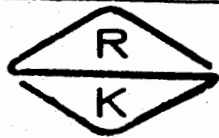
静置型
攪拌型
大阪労働基準局缶体検査証付

オートクレーブ

乾燥に研究に!
滅菌に! 分布度の精密を誇る
調節度、分布度の精密を誇る

可搬型
縦型 - 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

第27回溶融塩委員会記

第27回溶融塩委員会は昭和39年7月13日、14日の両日にわたり大阪地区で開催された。その詳細はつきのごとくである。

第1日 7月13日(月)

於：大阪共済会館会議室

開会の辞

吉沢副委員長

新入会員の紹介

- 屋久島電工(株)屋久島工場
- 東北大学工学部金属工学科 森岡進

講 議

非水溶液の電解

(府大工) 林忠夫

溶融塩溶液に於ける電位 \sim PO $^{\ominus}$ 図について

(東大工) ○久松敬弘 増子昇

昼 食

講 議

電極素反応の測定

(京大工) 端野朝康

特別講演

塩素製錬とその実際

(東工大) 教授 舟木好右衛門

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：大阪共済会館会議室

第2日 7月14日(火)

工場見学

京都大学原子炉実験所

酷暑の折の委員会開催に当りセミナー的色採をもつた新らしい試みにて行なわれた。すなわち今回の委員会では研究報告は無く、講議3件、特別講演2件の内容で行なわれた。講議3件は上記のごとく最近注目され、興味をもたれているテーマについてそれぞれ専門の委員によつて解説的講議がなされ得る処多かつた。

本年度電気化学協会棚橋論文賞を受賞された舟木委員の特別講演は“塩素製錬とその実際について”の内容豊かなものであり、また浅田常三郎氏の“超高純度金属”に関する特別講演は巧みな話術の中に新らしい話題を拝聴することができ益するところ多かつた。

工場見学は開所式後数日の京都大学原子炉実験所を訪れ、木曾義之助教授の懇切な案内に接し、有意義な一日を終えた。

終りに、本委員会が盛会裏に終了し得たことは、講師諸氏および京大原子炉実験所関係者各位のお蔭によるものであり、ここに厚く謝意を表します。

第 2 7 回 溶 融 塩 委 員 会 出 席 者

氏 名	所 属	氏 名	所 属 属
吉 沢 四 郎	京 大 工	柳 田 彦 次	新 日 本 金 属
舟 木 好 右 衛 門	東 工 大	浅 田 常 三 郎	神 戸 製 鋼 所
久 松 敬 弘	東 大 工	広 瀬 恪 二	太 陽 鋳 工
林 忠 夫	府 大 工	横 田 範 之	大 阪 曹 達
端 野 朝 康	京 大 工	緒 方 豊 昌	"
西 原 清 廉	"	大 村 圭 吾	住 友 化 学
有 森 毅	京 工 織 大	俵 信 義	"
高 橋 正 雄	横 大 工	大 庭 信 博	"
森 山 徐 一 郎	京 大 工	桜 庭 良 三	鉄 興 社
幸 塚 善 作	"	荻 野 寂 寂	荻 野 化 学
倉 知 三 夫	"	池 内 晴 彦	三 菱 化 成
朝 倉 祝 治	東 大 工	草 島 行 雄	呉 羽 製 鉄
柳 手 有 忠	阪 大 工	初 山 功	三 德 金 属
山 手 有 明	京 大 工	米 山 宏	松 下 中 研
高 橋 克 明	岡 大 工	浅 井 公 明	"
小 島 林 平	信 大 工	平 井 竹 次	"
田 村 英 雄	阪 大 工	小 倉 正 士	三 菱 原 子 力 工 業
塩 川 二 朗	"	石 原 猛 彦	日 本 軽 金 属
		下 田 繁	住 友 化 学
		角 井 稔	日 本 曹 達

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
屋久島電工(株) 屋久島工場 (西沢正則)	鹿児島県熊毛郡上 屋久町宮ノ浦	宮ノ浦 111	佐藤長光	試験課長	鹿児島県熊毛郡上 屋久町宮ノ浦 1194

学 界 会 員

氏 名	所 属	職 名	住 所	電 話	自 宅
森 岡 進	東北大学工学部金 属工学科	教 授	仙台市桜 小路	仙台 (23) 5111 内線 2773	仙台市北八番丁 81

委員名変更

- ◎ 鉄 興 社
- | | | |
|---|-----|---------|
| { | 旧委員 | 中 野 勝 |
| | 新委員 | 中 村 威 夫 |

住 所 変 更

- ◎ 八幡溶接棒(株)

千葉県習志野市東習志野町2丁目648番地
習志野工場研究部

石 崎 敬 三

- ◎ 久島亥三雄委員 —— 京都市伏見区深草内膳町15
- ◎ 桐原朝夫委員 —— 名古屋市瑞穂区岳見町3丁目4の1番地
(名大宿舎) TEL (85) 6797

退 会

- ◎ 八幡溶接棒(株) 福知山工場
- ◎ 住友金属工業(株) 中央技術研究所
- ◎ 中央製作所(株)

事務局 ニュース

- 昭和39年 7月13日 } 第27回溶融塩委員会開催 (於 大阪)
 14日 }
 9月10日 京大工・吉沢，功刀，森山各委員と第28回溶融塩委員会
 開催について打合せ
 10月 7日 第28回溶融塩委員会プログラム発送
 10月10日 電気化学協会，石坂誠一庶務理事，武井実主事 来訪
 10月12日 第28回委員会および実行抄録合同委員会会場について，
 富士製鉄(株)広畑製鉄所と打合せ
 10月13日 実行抄録合同委員会開催通知発送

第 7 卷 溶 融 塩 第 4 号

昭和 39 年 11 月 15 日 印刷

昭和 39 年 11 月 20 日 発行

編集兼
発行者

大阪市都島区東野田町九丁目
大阪大学工学部応用化学教室内
電気化学協会 溶融塩委員会
塩 川 二 朗

印刷所

京都市左京区川端通今出川下ル
北 斗 プ リ ン ト 社
京 都 (77) 0231・2359

発行所

大阪市都島区東野田町九丁目
大阪大学工学部応用化学教室内
電気化学協会 溶融塩委員会
大 阪 (351) 6351~7
